TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA
DOS ALUNOS DO I. S. T.

N.º 288 - JANEIRO - 1959

CIMENTO SECIL

Fábrica:

Outão – Setúbal

Telef. 028824/5

Escritório:

R. do Comércio, 56-3.º

LISBOA 2

Telef. 28201/2/3

BOETTICHER Y NAVARRO PORTUGUESA, L.DA

LICENÇA Westinghouse

ASCENSORES, MONTA-CARGAS, MONTA-CAMAS E TODOS OS GENEROS DE APARELHOS DE ELEVAÇÃO

ELEVADORES DE 2 VELOCIDADES E MANOBRAS EM CORRENTE RECTIFICADA E ESPECIAIS DE FUNCIONAMENTO EM CORRENTE CONTÍNUA, CONSTRUÍDOS SEGUNDO TÉCNICA E PROCEDIMENTO

WESTINGHOUSE

FORNECEDORES DOS 50 ELEVADORES DO NOVO HOSPITAL ESCOLAR DO PORTO

DISTRIBUIDORES EXCLUSIVOS PARA PORTUGAL DE ELEVADORES E ESCADAS ROLANTES DA

WESTINGHOUSE ELECTRIC INTERNACIONAL CO.—U. S. A.

R. Pereira Henriques, 1 — R. do Açúcar, 56
LISBOA
Tel. 38 26 92 Tel. 38 27 21

R. António José da Costa, 26 2.º — Porto
Tel. 45 732

MARS-LUMOGRAPH

Lembre-se das cópias heliográficas!

Se a cópia demonstra impecável nitidez, depende do material de desenho utilizado no original.

Em todo o mundo os engenheiros e arquitectos apreciam no material moderno de desenho MARS-LUMOGRAPH ao lado das suas múltiplas vantagens, especialmente a sua propriedade heliografica Nós temos ao dispor o material de desenho MARS-LUMOGRAPH em 19 graduações como minas, lapiseiras e lápis de desenho. As lapiseiras de desenho MARS-LUMOGRAPH já famosas fornecem-se com afia-minas próprio situado no botão de pressão.

STAEDTLER

PAPELARIA FERNANDES
S. A. R. L.

Rua do Ouro, 145 149 Largo do Rato, 13
LISBOA

TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA DOS ALUNOS DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Ano XXXIII - N.º 288 Janeiro de 1959

Redacção e Administração: AVENIDA ROVISCO PAIS, I.S.T. * LISBOA-N. * TELEF. 77 01 44 (Linha 50)

DEPARTAMENTO DE ENG. DE MATERIAIS BIBLIOTECA

DIRECTOR
JOSÉ JOAQUIM D. DOMINGOS

ADMINISTRADOR
ALEXANDRE CERVEIRA

SECRETÁRIO
JORGE GONÇALVES CALADO

REDACTORES
ALBERTO ANTÓNIO JUSTINIANO
ANTÓNIO FALCÃO
JOSÉ MANUEL TEIXEIRA DOS SANTOS
JOSÉ FERNANDO PINHARANDA
JOSÉ LUÍS CÂNCIO MARTINS
VÍTOR GRAVETO

NUMERO AVULSO 12$50

ASSINATURAS:

	3 N.os	5 N.os	10 N.os
Continente e Ilhas	32$50	50$00	95$00
Ultramar Português e Espanha	—	55$00	100$00
Estrangeiro	—	60$00	110$00

EDITOR E PROPRIETÁRIO
ASS. DOS ESTUD. DO I.S.T.

COMPOSTO E IMPRESSO NA
Tip. JORGE FERNANDES, L.da
RUA CRUZ DOS POIAIS, 103
LISBOA

SUMÁRIO

CAPA — Evacuador de cheias da barragem de Paradela, do tipo «morning-glory». É o mais alto do mundo, no seu tipo, pois tem cerca de 115 m desde o lábio até o cotovelo de concordância do poço com a galeria.

Págs.

A leitura de revistas técnicas
Pelo Eng.º Luís A. de Almeida Alves 203

As calemas do mar de Angola — Em que consistem e possibilidades de defesa
Pelo Eng.º Fernando Vasco Costa 207

Notas informativas — **Elementos sobre a produção e consumo de energia na rede eléctrica nacional** . . . . . 216 e 256

Elementos de química-física — Lições excepcionalmente integradas no curso de Siderurgia
Pelo Eng.º Henrique Estacio Marques 217

Intervenção do Laboratório Móvel n.º 2 na construção de estradas no distrito de Manica e Sofala
Pelos Eng.os João Eduardo de Lemos e Brito e Carlos Alberto de Almeida Valente 243

Lubrificação de motores Diesel e de explosão
Por E. Nesbitt 257

Do Mundo Técnico 275

Biblioteca 279

OS ARTIGOS PUBLICADOS NESTA REVISTA SÃO DE EXCLUSIVA RESPONSABILIDADE DOS AUTORES

Índice Alfabético dos nossos anunciantes

A — Pág.

Atlantic — Fábrica Lusitana de Tintas e Vernizes, Limitada XXXV

B

Boetticher y Navarro Portuguesa, L.ª 2.ª da capa

C

Cabos Armados Diogo d'Ávila . . . XVI
Canelas & Figueiredo XXXV
Cekop XIII
Cimento Secil . . . . . 2.ª da capa
Companhia de Cimentos Brancos . . V
Companhia Portuguesa de Fornos Eléctricos XI
Companhia Portuguesa de Trefilaria XXXII
Companhia União Fabril. XVIII
Construções Técnicas, Ltd.ª X
C. Santos, Ltd.ª VIII

E

Edmond Dardel II
Electro-Arco, Ltd.ª VII
Emílio de Azevedo Campos & C.ª, Ltd.ª XIX
Empresa Electro Cerâmica V
Empresa Nacional de Aparelhagem Eléctrica XXIX
Empresa de Produtos Asfálticos. . . XI
Empresa de Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ltd.ª . . . . . 3.ª da capa
Empresa Técnica de Equipamentos Eléctricos VI
Eng.º Augusto Cavaco VII

F

Faber-Castell XXIV
Fábrica Metalúrgica e Construtora CARAVELA, Ltd.ª XXXIII
Fábrica Portugal XXXVI
Facto, Lda. XXII
Fanafel XXVI

H — Pág.

Henriques & Castro, Ltd.ª X

I

IST XXLXI

J

Jayme da Costa, Lda XXV

L

Leacock (Lisboa), Ltd.ª XV

M

MAN XXVIII
Máquinas de Precisão, Ltd.ª VII
Metalúrgica de Bemfica XXVII
Monteiro Gomes, Ltd.ª XII

P

Papelaria Fernandes . . 2.ª da capa e XXI
Pimentel & Casquilho, Ltd.ª III

S

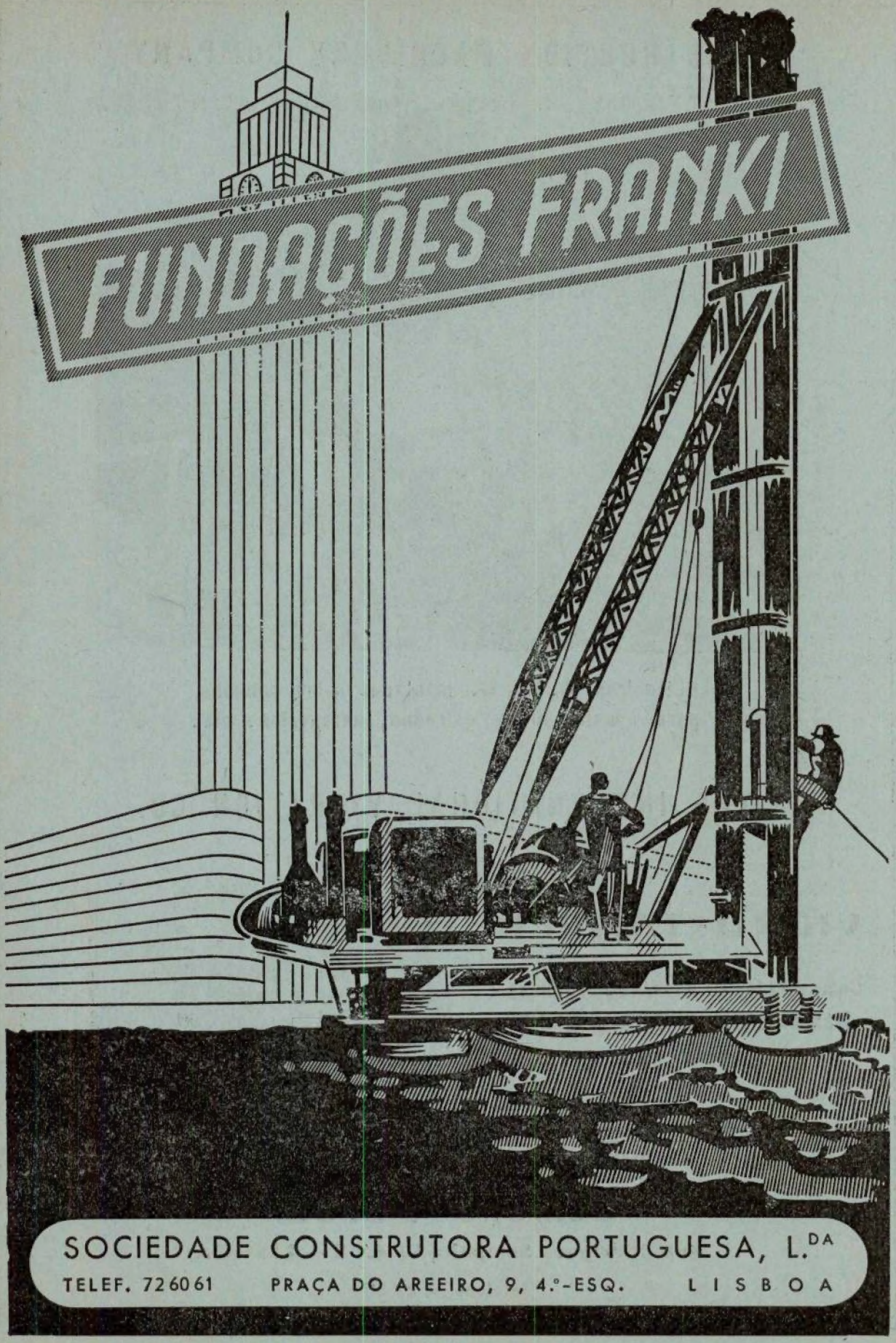
S. E. Moniz da Maia & Vaz Guedes, L.da XVII
Soc. Comercial Amadeu Gaudêncio XXXIV
SMEIA IV
Sociedade Construtora Portuguesa, Ltd.ª I
Sociedade Fabril de Matérias Plásticas XX
Sociedade Portuguesa Cavan IX
Socony-Vacuum Portuguesa . . . . 4.ª da capa
SONAP XXX
Sondagens Ródio, Ltd.ª XXXV
Standard Eléctrica XIV

V

Vasco Pessoa, Lda. XXVI

W

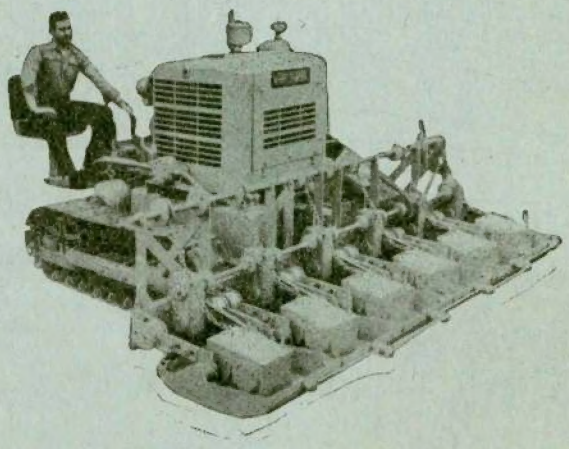
Wild Portugal, Lda. XXIII


FUNDAÇÕES FRANKI
SOCIEDADE CONSTRUTORA PORTUGUESA, L.DA
TELEF. 726061 PRAÇA DO AREEIRO, 9, 4.º-ESQ. LISBOA

CONSTRUCTION MACHINERY COMPANY

Betoneiras C. M. C. montadas sobre camions, para construção de estradas, aeroportos, etc.

THE INTERNATIONAL VIBRATION CO.



VIBRO-TAMPER

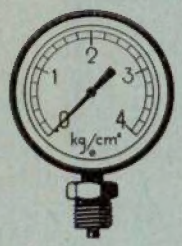
Compactador de sapatas vibratórias. Máxima compactação num mínimo de tempo

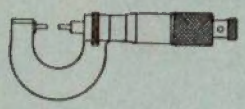
Agente exclusivo:

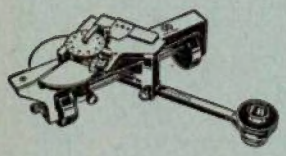
Edmond Dardel

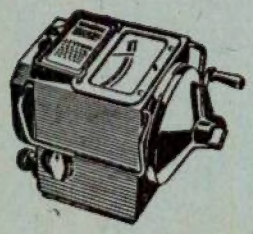
Rua Rodrigues Sempaio, 19-4.º B — LISBOA

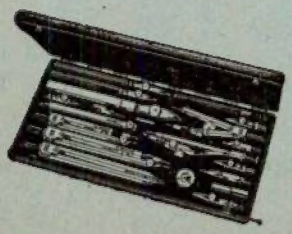
Telefone 42289











PIMENTEL & CASQUILHO, L.DA

GRANDE SORTIDO DE INSTRUMENTOS DE PRECISÃO, CIENTÍFICOS E INDUSTRIAIS

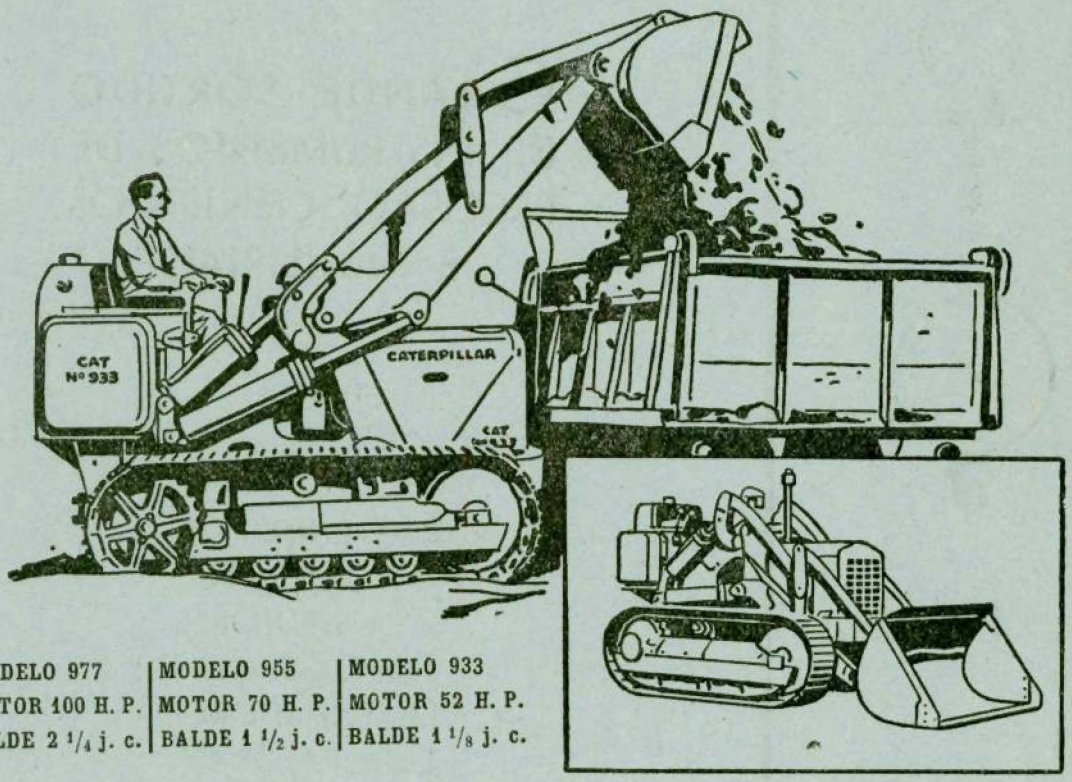
PARA

ENGENHEIROS
ARQUITECTOS
CONSTRUTORES
TOPÓGRAFOS
DESENHADORES
LABORATÓRIOS
ESCOLAS
OFICINAS

RUA DAS PORTAS DE SANTO ANTÃO, 75
LISBOA
TELEF.: 24314 • TELEG.: TECNA

Caterpillar

As pás escavadoras-carregadoras, modelos Traxcavator 977, 955 e 933 oferecem maior rendimento e duração



MODELO 977	MODELO 955	MODELO 933
MOTOR 100 H. P.	MOTOR 70 H. P.	MOTOR 52 H. P.
BALDE 2 1/4 j. c.	BALDE 1 1/2 j. c.	BALDE 1 1/8 j. c.

- Embraiagem em banho de óleo, que dura 5 vezes mais do que as vulgares embraiagens do tipo seco;
- Inclinação apropriada do balde que permite menores desperdícios de carga durante a elevação;
- Asssento do operador em posição elevada, permitindo ver a área de trabalho, por cima do «capot»;
- Sistema hidráulico equipado com filtros eficazes;
- Rastos com sapatas de 3 garras;
- Motor de arranque a gazolina ou eléctrico.

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

SMEIA

SOCIEDADE DE MECANIZAÇÃO INDUSTRIAL E AGRÍCOLA S. A. R. L.

Avenida Padre Manuel da Nóbrega, 8-B — LISBOA

Telefones 72 40 53 / 4 / 5

O EMPREGO DO CIMENTO BRANCO...

permite acabamentos mais perfeitos, mais duradouros e muito mais económicos

Estude a vantagem do emprego do

CIMENTO BRANCO LUSO

Consulte os distribuidores gerais

No Sul: **SCIAL** — T. do Corpo Santo, 15 — Telef. 2 0464 — Lisboa
No Norte: **SCIAL** — R. do Bonjardim, 205 — Telef. 2 5779 — Porto

EMPRESA ELECTRO CERÂMICA — S. A. R. L.

Candal — Gaia

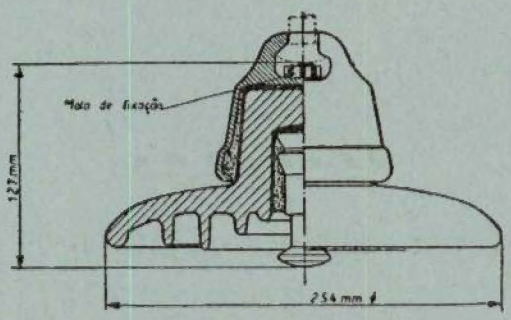
ISOLADORES DE CADEIA

Para suspensão

Tipo ACS 25

Este isolador é igual ao tipo I. B. S. 99 da firma inglesa Taylor Tunnicliff & Co., Ltd., por acordo com a qual o fabricamos

Peso aproximado:
4,3 kg cada elemento



Materiais

Porcelana vidrada em castanho.
Campânulas de ferro fundido maleável, galvanizadas por imersão a quente.
Hastes de aço macio galvanizadas por imersão a quente.
Molas de fixação de bronze fosforoso.

Sede — Largo Barão de Quintela, 3 — LISBOA

RADIOCOMUNICAÇÕES, ELECTRÓNICA, RADIODIFUSÃO E APARELHAGEM INDUSTRIAL

— Emissores, Receptores e Transceptores de todos os tipos, para HF e VHF
— Emissores e Equipamento de Estúdio para Televisão e Radiodifusão Sonora
— Sistemas de feixes hertzianos
— Televisão em circuito fechado, para todas as aplicações
— Aparelhagem de radar para navegação, previsão de tempo, aeroportos, fins militares, etc.
— Rádio-ajudas para navegação aérea e marítima
— Microscópios electrónicos e outros instrumentos científicos
— Lâmpadas electrónicas para todas as aplicações
— Aparelhagem de medida para Rádio e Electrónica
— Teleimpressores e equipamento acessório
— Instalações de som de todas as potências e tipos
— Cinema Sonoro de 35 mm e 16 mm
— Equipamento automático para verificação de bebidas
— Grupos moto-geradores
— Rádio-receptores, televisores e aparelhagem electro-doméstica
— Discos e fitas magnéticas virgens e gravados em alta fidelidade.

Estudos, Projectos, Propostas, Fornecimentos e Assistência Técnica

Agência Geral em Portugal

EMPRESA TÉCNICA EQUIPAMENTOS ELÉCTRICOS, S. A. R. L.

LISBOA
Rua Rodrigo da Fonseca, 103
Telef. 680130/5

PORTO
Rua dos Clérigos, 64-2.º
Telef. 24819

ELECTRO-ARCO
LIMITADA

ELECTRODIOS
POSTOS E ACESSORIOS
PARA A SOLDADURA ELECTRICA

MATERIAL APROVADO PELO
LLOYD'S REGISTER OF SHIPPING

FÁBRICA E LABORATÓRIOS
VENDA NOVA —— AMADORA
LISBOA
RUA SILVA CARVALHO, 239 — TEL 683649
PORTO
RUA DO BOLHÃO, 216 — TEL 21277

SONDAGENS
FUNDAÇÕES
CAPTAÇÕES DE ÁGUA
REBAIXAMENTOS
DE NÍVEIS AQUÍFEROS

RUA RODRIGO DA FONSECA, 62-4.º D. · LISBOA · TELEF. 53873

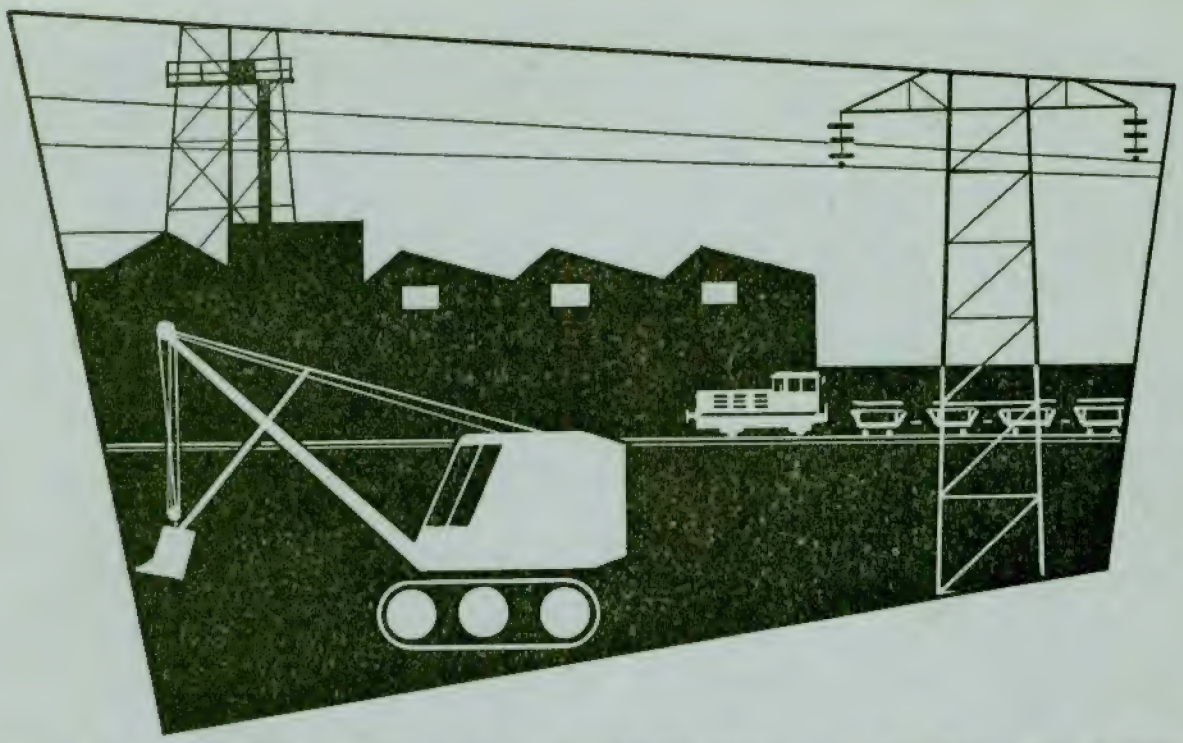
MÁQUINAS FERRAMENTAS DE QUALIDADE

Tornos Paralelos
Limadores
Engenhos Radiais
Máquinas de Rectificar
Tornos Revólver
Frezas
Escateladores
Plainas
Mandriladoras

Entrega imediata

Máquinas de Precisão, L.da
(Eng.º J. d'Arriaga de Tavares)

LISBOA: Rua da Boa Vista, 45-49 — Tel. 66 60 86 — 66 60 87
PORTO: Rua de Santa Catarina, 653 a 663 — Tel. 28720
LUANDA: Rua Direita de Luanda, 150 — Caixa Postal 304



MERCEDES-BENZ

MOTORES INDUSTRIAIS DIESEL

MOTORES PARA TODAS AS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS
FAMOSOS EM TODO O MUNDO PELA SUA GRANDE ROBUSTÊS, ECONOMIA
DE CONSUMO E FACILIDADE DE MANUTENÇÃO
MODELOS DESDE 15 A 2.500 H. P.

EM ARMAZÉM:

MODELO M B 841 B	25 H. P. — 1.000 R. P. M.
MODELO M 202 B	55 H. P. — 1.200 R. P. M.
MODELO M 203 B	90 H. P. — 1.200 R. P. M.
MODELO M 204 B	120 H. P. — 1.200 R. P. M.

OUTROS MODELOS PARA ENTREGA MUITO RÁPIDA

MOTORES A 4 TEMPOS - ARREFECIMENTO POR ÁGUA
ARRANQUE A AR COMPRIMIDO OU ELÉCTRICO

REPRESENTANTES C. SANTOS LDA. — DIVISÃO MARÍTIMA E TÉCNICA

29, AV. DA LIBERDADE, 41 — LISBOA
160, R. DE S.TA CATARINA, 168 — PORTO

CAVAN

SOCIEDADE PORTUGUESA

✱

POSTES DE BETÃO PARA LINHAS ELÉCTRICAS

MOSAICOS E AZULEJOS

COLUNAS PARA ILUMINAÇÃO PÚBLICA

MANILHAS PARA ESGOTOS

✱

RUA D. ESTEFÂNIA, 42

TELEF. 47812-50129

LISBOA

Para impermeabilizar terraços, paredes, fundações, etc.

EMPREZA DE PRODUCTOS ASFÁLTICOS

IMPERMEABILISADOR

IMEPA

RUA FILIPE FOLQUE, 10-1.º-LISBOA

COLAGEM DE TACOS DE MADEIRA

FABRICA EM SACAVÉM

TELEF. 73 01 56 (4 linhas)

TELEG. EPALDA—LISBOA

CEMPEXO

tinta hidrófuga e petrificante à base de cimento

A tinta que dura

Pintura ideal para paredes de prédios e outras estruturas.

Cores atraentes, fixas e duradouras.

Usa-se sôbre rebocos, tijolos, betão, fibrocemento, pedra natural, etc.

DANSK CEMENT CENTRAL

DISTRIBUIDORES EM PORTUGAL

HENRIQUES & CASTRO, *Lda.*

AVENIDA CONDE DE VALBOM, 96 LISBOA

TELEF. 77 50 57 - 77 50 58

Máquina "BENOTO" executando estacas de 1 m de diâmetro e 60 m de comprimento, nas fundações do viaduto de Sacavém, na auto-estrada do Vale do Tejo

Construções Técnicas, L.da

Praça do Município, 13, 3.º

LISBOA — Telefones 22344 27809

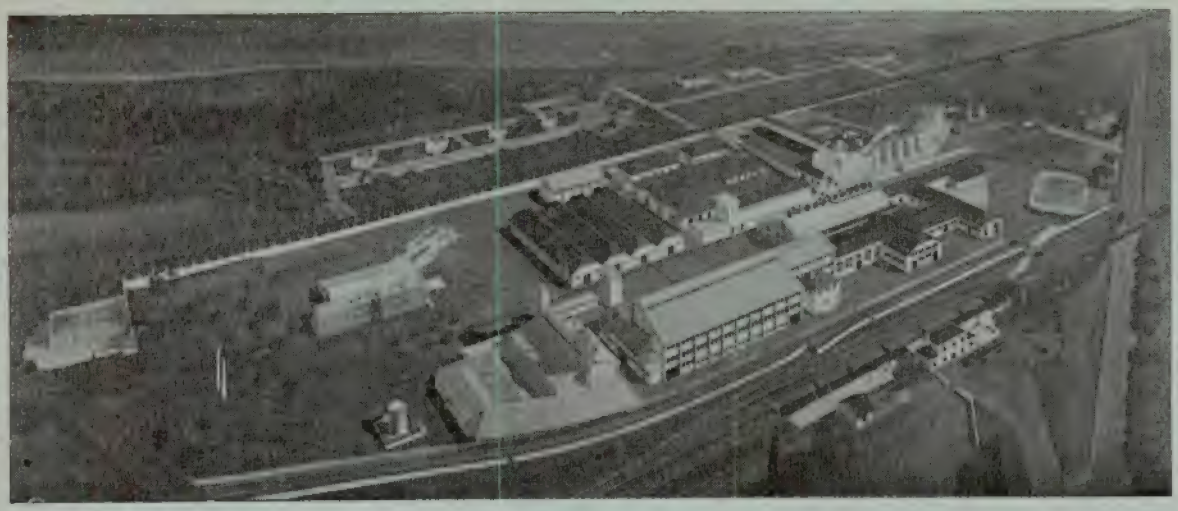
Fundações

Construções Civis e Industriais

Betão Armado e Betão Pré-esforçado

Obras Públicas

Concessionária do sistema de moldes deslizantes «PROMETO» e do sistema para execução de estacas de grande diâmetro «BENOTO»



COMPANHIA PORTUGUESA DE FORNOS ELÉCTRICOS

PRODUTORA DE

FERRO GUSA

FERRO LIGAS

FERRO-MANGANÊS

SÍLICO-MANGANÊS

FERRO-SILÍCIOS

15 % - 25 % - 45 % - 75 % - 90 %

CARBONETO DE CÁLCIO

CIANAMIDA CÁLCICA

PASTA PARA ELÉCTRODOS

E EM MONTAGEM

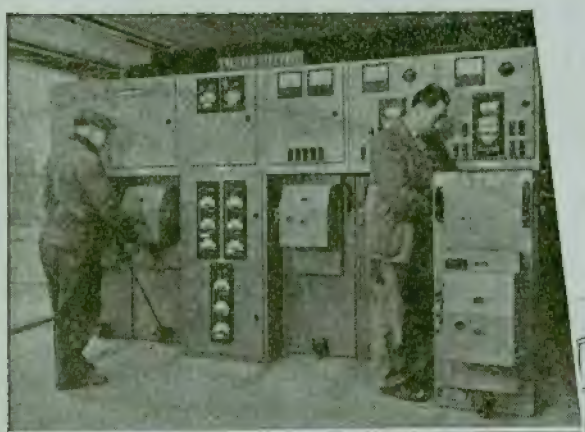
GRAFITE

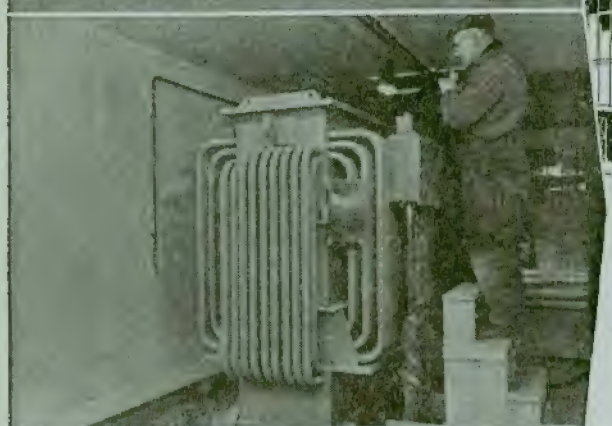
FÁBRICAS
CANAS DE SENHORIM
Telefone 67222

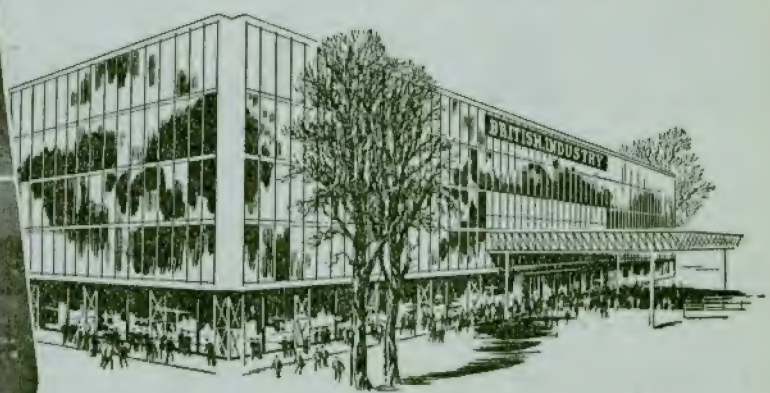
SEDE
Largo de S. Carlos, 4 - 2.º — LISBOA
Telefones 25343-29608-368989

'ENGLISH ELECTRIC'

Aparelhagem de distribuição do Pavilhão Britânico da Feira de Bruxelas







A subestação que forneceu energia para o Pavilhão Britânico foi totalmente equipada com material «English Electric». Com a potência instalada de 1 000 kVA, a subestação compreende um quadro blindado de A. T., tipo OLX, de seis painéis, dois transformadores abaixadores de 500 kVA, relação 11 000 / 415 V, 50 Hz, e um quadro de B. T., tipo «Superform», com duas entradas protegidas por disjuntores de corte no ar, tipo OB 23, e vinte e duas saídas equipadas com fusíveis de elevado poder de corte. Esta subestação constituiu, só por si, uma exposição digna de ser apreciada, pois nela figurava o mais moderno equipamento eléctrico de comando e protecção, em serviço activo.

Parte do equipamento "English Electric" montado na subestação
Empreiteiros da parte eléctrica:
JAMES KILPATRICK & SON LTD., LONDON

Agentes para Portugal e Angola:

MONTEIRO GOMES, LIMITADA

FORNECE

o equipamento completo para:

Minas metalíferas e de carvão.

Fábricas para o enriquecimento do carvão.

Aparelhos para a lavagem hidromecânica do carvão com «hidromonitores».

Recomendamos em especial os nossos estudos técnicos e económicos, as nossas pesquisas hidrológicas e geológicas.

Estabelecemos:

Documentações técnicas de construção, montagem e fornecimento.

Efectuamos trabalhos de montagem até funciomento da fábrica inclusivamente.

Pedimos a fineza de visitarem o nosso stand na Feira Internacional de Poznan, entre 7 e 21 de Junho de 1959.

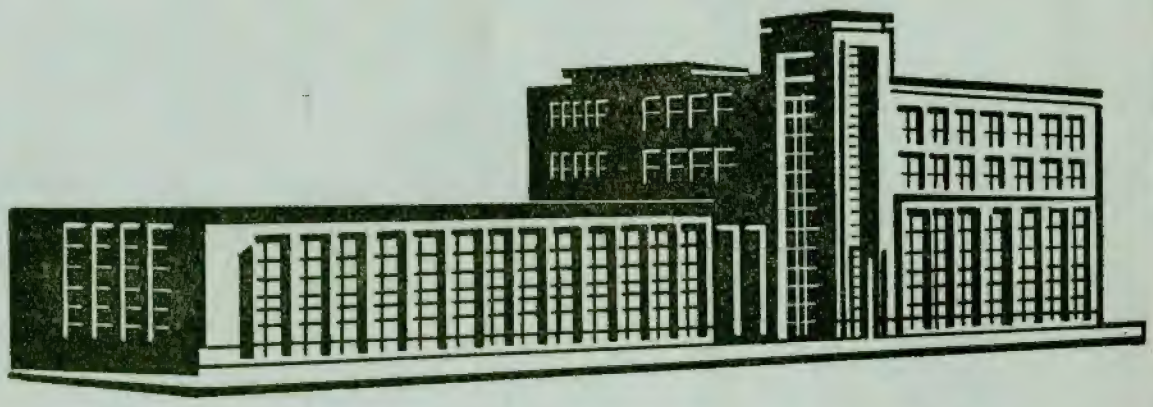
Lewandowski Ryszard

CEKOP

EXPORTAÇÃO DE FÁBRICAS E DE INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS COMPLETAS

VARSÓVIA — Mokotowska, 49 — POLÓNIA

Telegramas — Cekop — Varsóvia



Standard Electrica S.A.R.L.

Associada da

INTERNATIONAL TELEPHONE AND TELEGRAPH CORPORATION

DE NOVA YORK

TELECOMUNICAÇÕES

ELECTRÓNICA

AV. DA INDIA — LISBOA

LEACOCK (LISBOA). L.DA

AV. 24 DE JULHO, 16 — LISBOA

R. JOSÉ FALCÃO, 185 — PORTO

SECÇÃO DE MÁQUINAS E ELECTRICIDADE

REPRESENTANTES DE:

THE RAWLPLUG COMPANY, LTD.

Material de fixação para construção civil e mecânica.

HOOVER, LTD.

Motores eléctricos desde 1/8 até 3/4 H. P., Monofásicos e Trifásicos.

J. A. CRABTREE & CO. LTD.

Material para instalações de luz: interruptores, fichas, tomadas, etc.

Material para instalações de força: arrancadores, disjuntores, caixas, etc.

THE AUTOMATIC COIL WINDER AND ELECTRICAL EQUIPMENT CO, LTD.

Osciladores, capacímetros, texts universais, texts electrónicos, analisadores de válvulâs, luxímetros, expositores para fotografias.

Máquinas para bobinar e enfitar.

GEORGE KENT

Contadores de água, de vapor e de óleo.

Tubos Venturi

Determinadores e controladores do pH, do CO_2 e pirómetros pelo processo potenciométrico.

Combustiómetros, manómetros, registadores de distâncias, medidores-registadores de caudais, medidores de orifícios em condutas para gases.

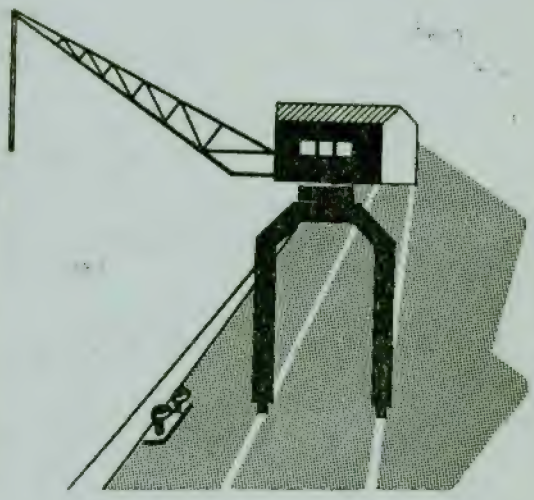
THORN ELECTRICAL INDUSTRIES, LTD.

Luz fluorescente.

CABOS DE BORRACHA SINTÉTICA - NEOPRENE

ESPECIALMENTE ADEQUADOS PARA RESISTIR:

- ★ À INTEMPÉRIE
- ★ AOS ÓLEOS E VAPORES CORROSIVOS
- ★ À ABRASÃO
- ★ AO ENVELHECIMENTO
- ★ AO CALOR E AO FOGO
- ★ DUMA MANEIRA GERAL, A CONDIÇÕES DE SERVIÇO ÁRDUAS



FÁBRICA • ESTRADA AJUDA-QUELUZ • PORTELA D'AJUDA • LISBOA-C
ESCRITÓRIO • R. RODRIGO DA FONSECA, 62, R/C. • LISBOA

DA AVILA
CABOS ELECTRICOS

DA 253

TÉCNICA

DIRECTOR: JOSÉ JOAQUIM D. DOMINGOS
ADMINISTRADOR: ALEXANDRE CERVEIRA
SECRETÁRIO: JORGE GONÇALVES CALADO

Ano XXXIV - N.º 288 Janeiro de 1959

C. D. U. 016.004.14 [6]

A LEITURA DE REVISTAS TÉCNICAS

PELO ENG.º QUÍMICO-INDUSTRIAL Luís A. de Almeida Alves
Director do I. S. T.

Num artigo publicado na revista «Chemical Engineering», de 28 de Julho de 1958, com o título «Does Your Employer Own Your Knowledge?» faz-se a seguinte afirmação de partida:

«Para um engenheiro, as coisas mais importantes que pode oferecer à empresa em que trabalha, são o nível de inteligência, os conhecimentos que já possui, a capacidade de absorver conhecimentos novos e o critério de decisão em face dos problemas técnicos que tem de resolver.

«Estas são as únicas ferramentas valiosas da sua colecção».

Esta afirmação não é, em si, fundamentalmente profunda, mas tem um grande mérito — o de ser evidente.

Ora, o facto de se admitir a evidência dessa afirmação, conduz-nos à necessidade de analisar na sua essência, os diferentes elementos sobre que assenta.

Considerando à parte o *nível de inteligência* que é um dado do problema, surgem como matéria de meditação, os seguintes temas:

— *Os conhecimentos que já possui.*

— *A capacidade de absorver conhecimentos novos.*

— *O critério de decisão em face dos problemas técnicos.*

A análise destes três pontos pode conduzir-nos porém, a conclusões totalmente opostas, de acordo com a atitude *passiva* ou *activa* em relação a eles adoptada.

Uma passividade de atitude traduz-se em reduzi-los ao seguinte esquema simplista:

— Os conhecimentos que se possuem são da responsabilidade das Escolas.

— A capacidade de absorver conhecimentos novos é uma função da orientação das empresas, no sentido do progresso.

— O critério de decisão está directamente relacionado com o bom senso que é uma qualidade natural.

No aspecto activo, a esquematização seria completamente diferente:

— Os conhecimentos que se possuem são o resultado do aproveitamento mais eficiente dos conhecimentos científico-técnicos adquiridos nas Escolas.

— A capacidade de absorver conhecimentos está directamente relacionada com a consciência da necessidade de aperfeiçoamento profissional.

— O critério de decisão é uma consequência da facilidade de equacionamento dos problemas, com base na preparação científico-técnica que se possui.

É evidente que as conclusões resultantes da esquematização passiva, não deixam de ser verdadeiras — as escolas são responsáveis na preparação, a orientação das empresas tem influência na evolução individual e o bom senso como qualidade natural não é inútil. Mas só por si, não chegam para

invalidar a necessidade de uma atitude activa, para garantir aquele grau de profissionalismo que é exigido em todos os campos, pelo apuramento das técnicas, no Mundo actual. E por isso, o problema do aperfeiçoamento individual adquire na Sociedade moderna uma importância decisiva.

* * *

A empresa norte-americana «Hughes Aircraft Corporation» resolveu em 1956, contribuir com subsídios para o ensino secundário na cidade de Los Angeles. E sobre este assunto, o Sr. Joseph Cryden, dessa empresa, responde à seguinte pergunta (1):

«O que é que pode justificar que uma empresa privada aplique verbas no ensino público?» E a resposta que dá é esta:

«O objectivo principal da Administração de uma empresa é obter lucros na actividade a que se dedica. Que interesse tem portanto essa Administração em contribuir financeiramente para o ensino geral da ciência? Que relação tem essa despesa com o aumento dos lucros?

«A resposta reside na tecnologia moderna.

«Agora, mais do que nunca, o lucro está relacionado com a aplicação do conhecimento científico. E não pode haver dúvidas que isto venha a ser ainda muito mais verdadeiro no futuro. Todas as despesas destinadas a aumentar o número — e a melhorar a qualidade — dos cientistas, engenheiros e matemáticos efectuam-se no próprio interesse das empresas, que precisam de pessoal apto para os seus planos de investigação e de progresso.»

Desta resolução, infere-se a importância que é atribuída à qualidade da preparação escolar, no seu aspecto básico dos fundamentos científicos. Mas, para alem desta constatação concreta, há que considerar, como mais importante ainda, a filosofia que lhe está inerente, de que a preparação científica recebida a partir do Liceu e continuada na Universidade, não constitui uma cultura para «esquecer», mas tem de vir a servir como «ferramenta» indispensável na vida profissional.

É fora de dúvida que às escolas compete fornecer essa ciência de maneira atraente e actualizada; mas da parte de quem a recebe, tem de haver a consciência nítida de que ela se destina a vir a desempenhar um papel predominante no exercício da profissão. E em consequência, a aquisição da ciência nas escolas tem de ser encarada também, como uma forma de profissionalismo em si, e como tal, fazendo parte integrante das obrigações individuais a cumprir.

A complexidade funcional da estrutura da Sociedade moderna conferiu a todas as escolas particularmente às de nível universitário, uma importância indiscutível, como única garantia de se conseguir manter o grau de profissionalismo imprescindível ao funcionamento eficiente dessa estrutura.

O exemplo citado da «Hughes Aircraft Corporation» é neste aspecto, especialmente representativo. As empresas já não se contentam em escolher os melhores alunos que se vão formando; pelo contrário, desejam intervir na própria qualidade da preparação geral, pretendendo levar a sua interferência até aos níveis médios do ensino.

E não se pode ignorar que um procedimento deste tipo, vai beneficiar com certeza, igualmente as empresas concorrentes; mas não se considera que essa razão seja suficientemente forte para anular as vantagens que resultam do aumento do potencial intelectual do País, considerado no seu conjunto.

E por uma razão aparentemente paradoxal mas na realidade, perfeitamente lógica, à medida que aumenta o grau de especialização das empresas, maior se torna a sua preocupação em relação à preparação científica de base das pessoas que têm de admitir ao seu serviço.

As Escolas em geral e as Universidades em particular, têm de ser portanto o «viveiro» dos futuros profissionais, de onde eles saiam com a consciência plena da importância nacional da sua preparação de base, à qual têm de dedicar todo o seu interesse e todo o seu entusiasmo, a fim de que

---

(1) «Chemical Engineering», 17 de Novembro de 1958, pág. 163.

o seu diploma represente uma garantia de estarem à altura de desempenhar com eficiência a sua missão, no edifício social em que vão começar a dar as suas provas.

* * *

A actualização em relação aos conhecimentos novos que vão sendo publicados, constitui um dos aspectos vitais da actividade profissional e este facto traz para primeiro plano o problema da leitura das revistas técnicas.

As chamadas *revistas da especialidade* são o elemento fundamental da actualização técnica, não só pela informação nelas contida, como pelas ideias novas que sugerem, como ainda por servirem como ponto de aferição, em relação a soluções tomadas para problemas análogos.

Mas a revista técnica não pode ser encarada como uma mera forma de divulgação da Ciência e da Técnica; ela é pelo contrário, um instrumento de trabalho precioso, que evita tentativas inúteis, que «disseca» os fundamentos das técnicas novas, e que vai enriquecendo os conhecimentos existentes, com um suporte quantitativo cada vez mais perfeito e mais completo.

Este enunciado dos méritos das revistas técnicas contém em si, o problema mais delicado da sua consulta, o qual reside na dificuldade de que a leitura se pode revestir, em particular na exposição de técnicas novas ou na interpretação quantitativa dos fenómenos.

Com efeito, não é possível manter completamente actualizada, em todos os instantes, a preparação de base adquirida na Escola e por isso, esta pode não ser suficiente para acompanhar todos os artigos que a ela façam apelo. É por esta razão que na maioria das grandes empresas, se levam a efeito cursos de actualização, em parte enquadrados nos seus planos de progresso e em parte, a pedido de alguns sectores de produção, particularmente interessados em determinados pontos, relacionados com os seus problemas específicos.

Seja como for porém, as revistas técnicas têm de constituir, de maneira permanente, uma entidade viva de que os diferentes níveis da hierarquia técnica aproveitem *todos* os ensinamentos em que estão interessados, a fim de acompanharem dentro do respectivo campo de acção, o progresso mundial em todos os seus fundamentos e consequências.

Mas sendo assim, levanta-se um novo problema de fundo, que é o da possibilidade de estar em contacto com *toda* a literatura publicada, num período da História em que o ritmo de produção de artigos e de informações é de tal modo elevado, que obriga a uma poderosa organização de serviços para não deixar perder, dentro de um curto prazo de interesse, pelo menos as referências principais. E é por isso que este facto vai conferir aos serviços de documentação das empresas uma importância marcada.

* * *

Realizou-se de 16 a 21 de Novembro de 1958, em Washington, a «Conferência Internacional sobre a Informação Científica» que reuniu 900 delegados e incidiu sobre os seguintes pontos:

1) A utilização da informação científica e técnica.
2) A eficiência dos diversos processos de publicação.
3) A armazenagem e o aproveitamento da informação.
4) O papel das entidades oficiais, das sociedades profissionais, das universidades e da indústria, no melhoramento dos serviços de informação.

E não se pode dizer que os resultados tivessem sido muito optimistas, porque já no dia 24 de Novembro, a revista «Chemical and Engineering News», publicou um artigo com o título «Information — A Growing Crisis», do qual se transcreve o seguinte:

«À medida que as sessões continuavam, as discussões nos corredores dos orientadores e dos participantes davam uma ideia do aspecto crítico crescente das comunicações e dos debates. Alguns comentários isolados: «Apenas generalidades». «Ausência de recomendações para agir». «Precisamos de uma esquematização mais científica do problema da documentação».

Mais tarde, no seu número de 1 de Dezembro, a mesma revista, continua a afirmar:

«Das discussões, parece poder concluir-se que não é possível estabelecer um plano geral; cada país terá de definir um plano, adaptado às suas necessidades próprias. Mas a maioria dos membros está de acordo em que esta tarefa não pode ser deixada inteiramente às entidades oficiais, embora estas possam exercer uma acção muito útil no encorajamento dos esforços para aumentar o ritmo de circulacão da informação científica, na ajuda em coordenar programas em curso e em fornecer fundos quando os organismos privados não possam suportar os respectivos encargos».

Mais uma vez, num sector específico da actividade técnica — o da documentação — se mostra a necessidade de resolver os problemas dentro de um profissionalismo rígido, sem o que os resultados vêm naturalmente afectados de um rendimento baixo que não se coaduna nem com a economia das empresas nem com o interesse nacional.

E este exemplo, aparentemente secundário, conduz-nos de novo ao tema enunciado atrás — o do profissionalismo como objectivo final da preparação universitária.

O universitário, ao longo de uma preparação específica, em cuja estruturação as próprias empresas desejam ser ouvidas, está a preparar-se para a sua missão social no futuro, realizada através da sua eficiência profissional. E isso cria-lhe pesadas obrigações, na sua conduta escolar.

Tem havido ocasiões, em que os bons alunos são considerados por alguns colegas, como seres inferiores, pelo simples facto de dedicarem a maior parte da sua energia intelectual ao estudo e assimilação das lições. Mas isso nunca impediu que os organismos oficiais e as empresas particulares, pudessem ter a preocupação — que aliás, cada vez mais se acentua — de não admitirem engenheiros ao seu servico sem se se certificarem prèviamente do seu valor escolar, o que equivale, por outras palavras, ao seu valor prè-profissional.

A valorização profissional começa pois, muito cedo na Escola e qualquer atrazo na sua efectivação torna-se por vezes, muito difícil de recuperar.

MAGUE

CONSTRUÇÕES METALO-MECÂNICAS MAGUE, L.DA

(S. E. MONIZ DA MAIA & VAZ GUEDES, L.DA)

Alverca — Portugal

Transportador de correia para transporte de carvão a cais fluvial, instalado na Central Térmica da E. T. P.

PROJECTO E FABRICO DE

PONTES ROLANTES

GUINDASTES

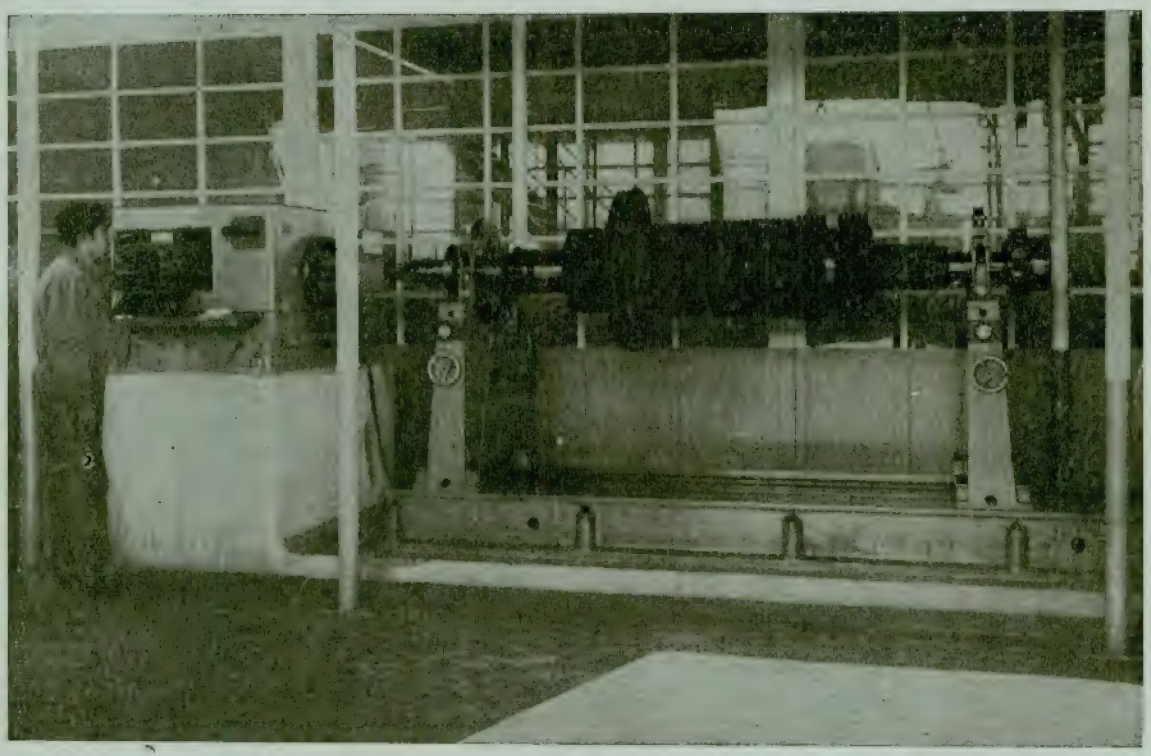
GRUAS, DERRICKS E GUINCHOS

APARELHOS DE ELEVAÇÃO ESPECIAIS

CONSTRUÇÕES METÁLICAS PESADAS

A COMPANHIA UNIÃO FABRIL

põe à disposição dos seus clientes no Estaleiro Naval:



— Uma oficina de Ensaios e Reparação Diesel

— Uma máquina electrodinâmica de equilibragem para rotores de 30 a 3000 Kgs. — 2 M. de diâmetro máximo — 3,420 m. entre apoios.

ROCHA DO CONDE DE ÓBIDOS

LISBOA

Telef. 66 21 48

C. D. U. 532.59:627.22 (673)

AS CALEMAS DO MAR DE ANGOLA

EM QUE CONSISTEM E POSSIBILIDADES DE DEFESA (*)

PELO ENG.º FERNANDO VASCO COSTA

Assistente de Trabalhos Marítimos
no Instituto Superior Técnico

1. — Introdução

«Calema» é a designação dada em Angola a um estado de agitação do mar caracterizado pelo aparecimento de ondas junto à costa quando ao largo o mar parece calmo. Tais ondas, que podem atingir grandes alturas, dão a impressão de nascerem junto às praias e arribas.

A calema prejudica extraordinàriamente todos os portos da costa de Angola não abrigados por restingas. Impedindo os navios de comércio de fundearem junto à costa, obriga as embarcações utilizadas no transbordo de mercadorias, a alongar o seu trajecto. Além disso, o que é mais grave, faz que essas embarcações corram grave risco ao atravessarem a zona da rebentação. A calema provoca ainda erosões importantes na costa, tendo já por diversas vezes ameaçado cortar as restingas de alguns portos, nomeadamente a restinga de Luanda.

Em fins de 1942 foram iniciados, integrados na preparação das operações de desembarque nas costas do Norte de África, extensos trabalhos de investigação sobre a geração e propagação das ondas. Os valiosos resultados desses trabalhos, tornados públicos alguns anos mais tarde, permitiram o rápido progresso do estudo dos fenómenos da agitação do mar (Sverdrup, 1947).

No presente artigo pretende-se mostrar, com base em informações publicadas nos últimos doze anos, que o estranho aparecimento de ondas com apreciável altura junto às costas de Angola quando o mar ao largo parece calmo, não é mais do que uma natural consequência de temporais verificados a grandes distâncias dessas costas, quer no Atlântico Sul, quer no Atlântico Norte.

2. — Geração de ondas

Quando a superfície do mar é submetida à acção do vento, formam-se ondas cuja altura será tanto maior quanto maior for a intensidade e a duração do vento e a extensão de mar sujeita à sua acção.

QUADRO I

Alturas significativas das ondas em função da velocidade e duração do vento

Velocidade do vento		Duração do vento				
km/h	nós	2 h	6 h	12 h	24 h	48 h
18,5	10	—	0,5 m	0,6 m	0,6 m	0,6 m
37,1	20	0,9 m	1,7 m	2,2 m	2,2 m	2,7 m
55,6	30	1,5 m	3,2 m	4,4 m	5,3 m	5,8 m
74,1	40	2,2 m	4,6 m	7,0 m	8,7 m	10,0 m
92,7	50	3,0 m	6,5 m	9,7 m	13,0 m	15,0 m
111,2	60	3,7 m	6,7 m	12,8 m	17,5 m	19,2 m

No quadro I indicam-se as «alturas significativas» atingidas pelas ondas no mar largo, para diversas velocidades e durações de vento. Por «altura significativa» entende-se a média das alturas do terço das ondas mais altas de um grupo. O quadro foi preparado com elementos colhidos na publicação n.º 604 do U. S. Navy Hydrographic Office, «Techniques for Forecasting Wind Waves and Swell», para o caso de a extensão de mar sujeita ao vento ser suficientemente grande para não constituir limitação ao crescimento das ondas.

(*) Adaptado de um trabalho apresentado ao V Congresso Nacional de Pesca, realizado em Angola em Novembro de 1958.

3. — Vaga e ondulação

Durante um temporal formam-se simultâneamente ondas de diversos comprimentos e correndo em várias direcções. Este tipo de agitação, de aspecto irregular, com ondas curtas e compridas misturadas e cruzando-se entre si, designa-se por «vaga».

As ondas formadas durante o temporal irradiam para fora da zona onde ele se verificou, com velocidade tanto maior quanto maior o seu comprimento de onda. Passado algum tempo, as ondas ir-se-ão separando umas das outras, tomando as mais compridas a dianteira. Um observador colocado a grande distância do lugar onde se verificou o temporal, verá chegar ondas provenientes de uma única direcção, e de comprimento pràticamente uniforme, mas que irá diminuindo com o tempo. Este estado de agitação do mar, caracterizado pela presença de ondas de aspecto muito regular, correndo todas na mesma direcção e tendo todas elas o mesmo comprimento, é designado por «ondulação».

O aspecto característico da vaga só pode ser observado durante ou imediatamente após o temporal, ao passo que a ondulação deve ser observada por ocasião de bom tempo, tomando ela um aspecto tanto mais regular quanto mais tempo tenha decorrido sobre a geração das ondas.

4. — Propagação das ondas

A velocidade com que as ondas se propagam à superfície do mar pode ser avaliada pela expressão

$$C = \sqrt{\frac{gL}{2\pi} \operatorname{tgh} \frac{2\pi d}{L}} \qquad (1)$$

em que g é a aceleração da gravidade, L o comprimento da onda e d a profundidade da água.

No caso de ser grande a profundidade da água em relação ao comprimento da onda, o valor $\operatorname{tgh} \frac{2\pi d}{L}$ aproxima-se da unidade, pelo que (1) toma a forma

$$C = \sqrt{\frac{gL}{2\pi}}$$

Esta expressão pode ser utilizada no estudo das ondas do mar alto.

No mar alto são circulares as órbitas descritas pelas partículas de água interessadas no movimento das ondas. O seu diâmetro decresce da superfície do mar para o fundo segundo uma lei exponencial. No quadro II indicam-se, para diversos comprimentos de onda, as profundidades a que a amplitude da órbita se reduz a 60, a 40, a 20, a 10 e a 5% da amplitude à superfície. O quadro permite verificar que quando à superfície do mar passa uma onda com 3 m de altura e 400 m de comprimento, a água ainda descreve órbitas com o diâmetro de 0,3 m a uma profundidade de 145 m. Para uma onda com a mesma altura mas com o comprimento apenas de 25 m, o diâmetro das órbitas já se encontra amortecido a 0,3 m à profundidade de 9,0 m. No quadro indicam-se também o período, ou seja o intervalo de tempo entre a passagem de duas cristas sucessivas por um mesmo lugar, correspondente ao comprimento das ondas consideradas. O período pode ser avaliado, para as ondas que se propagam no mal alto, pela expressão

$$T = \sqrt{\frac{2\pi L}{g}}$$

QUADRO II

Amortecimento da amplitude do movimento da água, da superfície para o fundo

Comprimento m	Período seg.	Velocidade de propagação da onda m/seg.	Profundidades a que a amplitude do movimento da água em relação à superfície se reduz a				
			60 % m	40 % m	20 % m	10 % m	5 % m
12,5	3	3,54	1,0	1,8	3,2	4,5	5,9
25	4	6,25	2,1	3,6	6,4	9,1	11,8
50	6	8,8	4,2	7,2	12,7	18,1	23,6
100	8	12,5	8,3	14,5	25,5	36,2	47,2
200	11	17,7	16,7	29,0	50,8	72,4	94
400	16	25,0	33,4	58,0	102	145	189
800	23	35,3	62,0	116	204	290	365

As ondas de maior comprimento são as que interessam no seu movimento maior profundidade de água, as que se propagam a maior velocidade, as que o vento leva mais tempo a gerar e as que amortecem mais devagar. À medida

que vai aumentando o tempo de actuação do vento, vai aumentando a velocidade das ondas geradas, o seu comprimento e a profundidade de água interessada. Por isso só em regiões onde se verificam intensos e demorados temporais é que podem ser geradas ondas suficientemente altas e estáveis para se propagarem a distâncias que lhes permitam ganhar características de ondulação.

5. — Propagação do estado de agitação

O estado de agitação provocado pelo vento propaga-se a velocidade inferior à das próprias ondas. Basta atirar uma pedra a um lago para se verificar que o anel constituido pelo grupo de ondas que se vê ir aumentando de diâmetro, à medida que elas se afastam do lugar onde caiu a pedra, é formado por ondas que se deslocam mais ràpidamente do que o próprio anel; as ondas nascem no interior do anel para irem morrer no seu exterior. No mar alto a velocidade de propagação da agitação é precisamente metade da velocidade de propagação das ondas. As ondas que se observam longe do lugar onde se verificou um temporal não são as ondas geradas directamente pelo vento, mas sim outras que lhes sucederam ao propagar-se o estado de agitação sobre a superfície do mar. Quando as ondas encontram fundos reduzidos, o estado de agitação passa a propagar-se com maior velocidade em relação a elas, até atingir, na rebentação, a velocidade das próprias ondas.

6. — Geração de ondas em Angola e no Atlântico Norte e Sul

Angola encontra-se situada na chamada zona de calmas equatoriais, onde só excepcionalmente se verificam ventos fortes e nunca de longa duração. Nas suas costas não se podem, por isso, gerar ondas nem de grande altura nem de grande comprimento. Para permitir a comparação, a partir de documentos oficiais, das condições de vento ao largo e na costa de Angola com as mesmas condições na costa de Portugal, reuniram-se no quadro III alguns elementos colhidos no Anuário Climatológico de Portugal referente a 1955. Verifica-se por ele que, com excepção de valores registados no observatório de Luanda, o vento nunca atinge em Angola velocidade superior a

QUADRO III

Observações de velocidades de ventos em alguns portos portugueses em 1955

Porto	Número de dias em que foi observado vento de velocidade igual ou superior a:	
	36 km/h	55 km/h
Berlenga	145	33
Santa Maria (Aeroporto)	118	19
S. Tomé (Aeroporto) . .	0	0
Cabinda	0	0
Luanda	20	0
Lobito	0	0
Moçâmedes . . . . . ,	0	0

36 km/h, apesar de exceder este limite com frequência na costa portuguesa. A comparação seria muito mais impressionante se fosse realizada entre os valores das velocidades e durações máximas do vento em frente à costa de Angola, e os correspondentes valores nas zonas do Atlântico Norte e Sul onde os temporais assumem maior intensidade.

7. — Amortecimento da altura das ondas durante a propagação

As ondas, à medida que se afastam do lugar onde foram geradas, vão diminuindo de altura.

Com elementos colhidos em ábacos preparados pelo U. S. Navy Hydrographic Office, elaborou-se o quadro IV, no qual se indicam as distâncias que as ondas com diversos comprimentos podem percorrer ao irradiarem da zona de geração até se amortecer a sua altura a dadas percentagens da altura inicial.

Verifica-se pelo quadro que as ondas de grande comprimento, por interessarem grande profundidade de água, são extremamente estáveis, podendo percorrer durante dias grandes distâncias sem amortecimento considerável da sua altura.

Os valores indicados pressupõem que as ondas se propagam em zonas sem vento. No caso de soprar vento, este tanto pode acelerar como retardar o movimento da onda, assim como aumentar ou reduzir a sua altura.

O quadro permite verificar que os 4.000 ou 5.000 quilómetros que separam as costas de

QUADRO IV

Amortecimento da altura das ondas durante a propagação

Comprimento m	Período seg.	Distâncias percorridas e tempos para a altura das ondas se reduzir a:							
		60 %		40 %		20 %		10 %	
		km	horas	km	horas	km	horas	km	horas
25	4	90	8	150	12	190	16	220	20
50	6	185	12	220	15	330	22	350	25
100	8	340	16	550	24	750	33	900	40
200	11	650	21	1050	33	1400	46	1700	54
400	16	1400	31	2150	48	3000	67	3500	80
800	23	2900	45	4400	68	6000	95	—	—

Angola dos lugares onde se verificam grandes temporais, podem ser percorridos em três ou quatro dias por ondas de grande comprimento, sem que a altura destas chegue a reduzir-se a um décimo da altura inicial.

Quer isto dizer que as ondas com 15 metros de altura, e tais ondas são frequentes nas regiões do Atlântico sujeitas a temporais violentos, podem chegar a Angola com perto de dois metros de altura.

grandeza desta em relação ao seu comprimento. Se a onda tiver grande comprimento, a sua altura, ainda que considerável, passará completamente despercebida, ao passo que se o comprimento for reduzido parecerá grande a altura da onda.

A razão entre a altura e o comprimento de uma onda é designada pelos americanos por «steepness» e pelos franceses par «cambrure». Em português tem-se usado o termo «declividade». O seu conhecimento apresenta grande interesse no estudo das ondas.

Na Fig. 1 representam-se duas ondas de igual altura mas em que o comprimento de uma é dez vezes maior do que o da outra. Ao largo, faltando ao observador qualquer nível de referência que lhe permita notar subidas e descidas suaves do nível do mar, a onda de maior comprimento poderá passar despercebida. A onda de menor comprimento será a que maior balanço ocasionará a pequenas embarcações. Se ambas as ondas ocorrem simultâneamente (Fig. 1 c), a presença da onda comprida só poderá ser verificada mediante o emprego de equipamento extremamente sensível.

A ondulação que atinge a costa de Angola, já depois de ter percorrido alguns milhares de

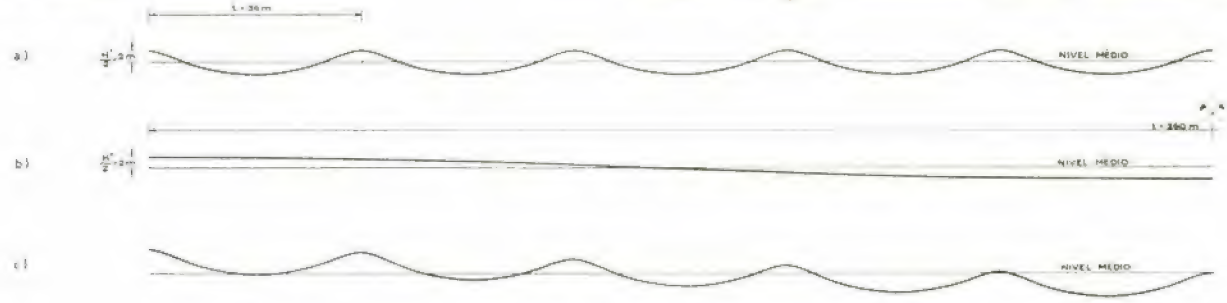


Fig. 1 — Ocorrência simultânea de ondas de diferentes comprimentos

8. — Declividade das ondas

Todas as costas se encontram permanentemente sujeitas a ondulações, mais ou menos amortecidas, provenientes de temporais que se verificaram dias antes em lugares longínquos.

A presença dessas ondulações pode passar despercebida se a superfície do mar se encontrar submetida simultaneamente à acção de ondas de menor comprimento, de muito mais fácil observação, mesmo quando de menor altura.

O que mais impressiona o observador da agitação do mar não é a altura da onda, mas sim a

quilómetros, é forçosamente de grande comprimento e de reduzida altura. A sua existência pode, por isso, passar perfeitamente despercebida à simples observação visual, em particular quando exista vaga local, ainda que de pequena altura.

9. — Variação da altura da onda ao propagar-se em fundos reduzidos

A energia que ao largo faz movimentar uma massa de água com centenas de metros de altura,

passa a interessar muito menos altura à medida que as ondas se aproximam da costa e se propagam em menores profundidades.

Esta concentração de energia devia provocar um aumento considerável da altura da onda. Tal não se verifica porque parte da energia é consumida pelo atrito no fundo, sucedendo mesmo que as ondas diminuem um pouco de altura ao propagarem-se em profundidades da ordem de um sexto do seu comprimento de onda.

QUADRO V

Variação das alturas das ondas quando se propagam sobre fundos reduzidos

Comprimento de onda ao largo L_o m	Período T_o s	Altura da onda (expressa em percentagem da altura ao largo) quando se propaga sobre fundos a:								
		200m %	100m %	64m %	32m %	16m %	8m %	4m %	2m %	1m %
12,5	3	100	100	100	100	100	100	95	91	95
25	4	100	100	100	100	100	95	91	95	106
50	6	100	100	100	100	95	91	95	106	122
100	8	100	100	100	95	91	95	106	122	143
200	11	100	99	93	91	95	106	122	143	169
400	16	99	93	91	95	106	122	143	169	200
800	23	93	91	95	106	122	143	169	200	238

que se propaga em profundidade *d*. As ondas atingem uma altura mínima, correspondente a 91 % da sua altura ao largo, ao propagarem-se em profundidade correspondente a $d/L_o = 0{,}157$. Daí em diante passam a crescer de altura à medida que a profundidade diminui.

As ondas rebentam em geral em profundidades da ordem de grandeza da sua altura. Sucede, por isso, que as ondas de pequeno comprimento rebentam em geral na zona de decrescimento, ao passo que as ondas de grande comprimento percorrem grande extensão depois de passada tal zona, e podem atingir na rebentação alturas triplas das suas alturas ao largo. Sendo de grande comprimento as ondas que ocasionam a calema, não admira que a sua altura aumente junto à praia.

10. — Encurtamento das ondas ao encontrarem fundos reduzidos

A velocidade de propagação de uma onda decresce à medida que, ao aproximar-se da costa, encontra profundidades de água cada vez mais, reduzidas. Esse decrescimento começa a verificar-se tanto mais cedo quanto maior for o comprimento da onda, pois as ondas compridas interessam no seu movimento, como se disse

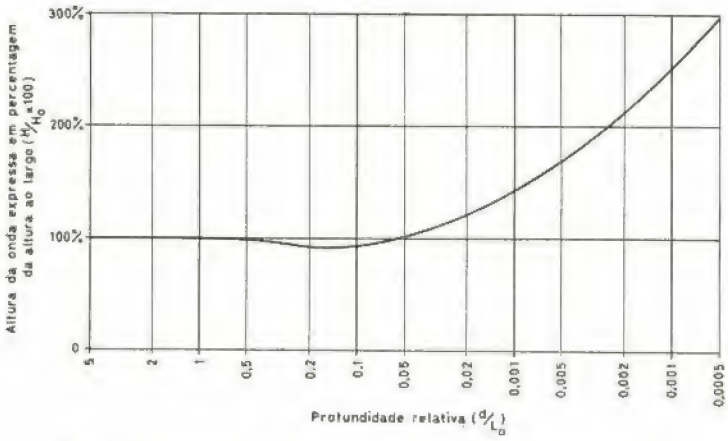


Fig. 2 — Variação da altura das ondas quando se propagam sobre fundos reduzidos

A partir de tabelas publicadas pela Beach Erosion Board (1954), prepararam-se o gráfico da fig. 2 e o quadro V, os quais permitem ajuizar em função da sua altura ao largo H_o, e do seu comprimento ao largo L_o, a altura H de uma onda muito maior profundidade de água (Quadro II).

A redução na velocidade de propagação começa a ser sensível quando a onda atinge profundidades da ordem de metade do seu comprimento.

Em consequência da redução de velocidade de

propagação, as cristas aproximam-se entre si, aumentando a declividade, e passando as ondas a serem mais visíveis. As ondas de grande comprimento, por começarem a sentir a influência dos fundos a maior distância da costa, são aquelas em que mais se reduz a distância entre cristas quando se aproximam da costa.

Na fig. 3 representam-se as modificações, em comprimento e altura, que sofre uma onda com o comprimento de 500 m ao encontrar fundos com o declive 1/20. Para tornar mais claro o desenho, as alturas das ondas encontram-se representadas numa escala dez vezes maior do que a das distâncias. Os comprimentos da onda ao propagar-se em fundos reduzidos foram avaliados a partir da expressão (1). Se se tivesse admitido um declive maior do que 1/20, o encurtamento da onda ainda seria mais acentuado.

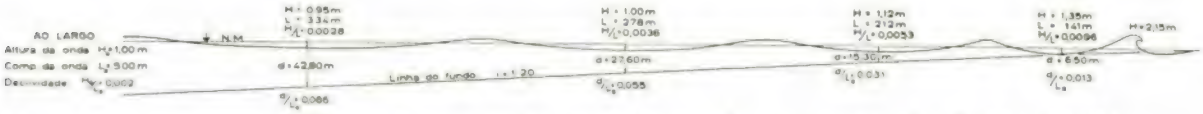


Fig. 3 — Aumento da declividade das ondas compridas quando se propagam sobre fundos reduzidos

Um observador colocado em terra, ao ver crescer ràpidamente a declividade das ondas que se aproximam da praia provenientes de temporais longínquos, terá a impressão de que as ondas nasceram mesmo junto à praia. Tal impressão já não a recebe se observar ondas de pequeno comprimento provocadas por vento local, pois nestas a altura diminui, em vez de aumentar, à aproximação da zona de rebentação.

O inesperado aparecimento de ondas junto à praia quando ao largo parece não haver agitação — de observação facilitada em Angola pela falta de vaga local — recebeu nesta província a designação de «calema».

11. — Influência da configuração dos fundos nas condições de propagação das ondas

Convém notar que a altura da onda junto à costa pode ser ainda afectada pela configuração do relevo submarino. As ondas apresentam tendência a adaptar-se à forma dos fundos, por virtude de as cristas se atrasarem onde encontram menores profundidades. Sempre que as ondas se encurvam, a sua energia deixa de estar distribuída uniformemente para convergir nalgumas regiões, aumentando nelas a sua altura. Hoje em dia dispõe-se de técnicas perfeitas que permitem prever quais as modificações que as ondas irão sofrer até atingirem a costa, a partir apenas do conhecimento do relevo submarino e das características da onda ao largo. As ondas, de um modo geral, aumentam de altura quando encontram fundos convexos e diminuem quando encontram fundos côncavos.

Foi a concentração da energia da onda ao propagar-se, concentração essa provocada pela forma do relevo submarino, que deu ocasião à destruição de um molhe em Long Beach, na Califórnia. As ondas, que ao largo apresentavam um comprimento de 600 m e apenas 1 m de altura, pelo que passavam completamente despercebidas, vieram a atingir a obra com uma altura superior a 5,0 m (Beach Erosion Board, 1950).

É bem possível que na forma dos fundos em frente da restinga de Luanda resida a causa das erosões verificadas na mesma restinga. Com efeito, a ondulação proveniente de direcções próximas do NW encurvará ao encontrar fundos de 50,0 m, fazendo convergir a sua energia sobre um ou outro lugar da restinga, conforme a direcção da ondulação.

Na fig. 4 representam-se as trajectórias de dois pontos da crista de uma onda que se admitiu serem paralelas sobre a batimétrica — 100,0. Estas trajectórias tornam-se convergentes ao encontrarem menores fundos. O seu traçado foi feito com as técnicas actualmente utilizadas no estudo da propagação das ondas.

É natural que ao longo da costa de Angola haja muitas zonas com uma configuração de fundos semelhante à existente em frente da restinga de Luanda, zonas essas capazes de provocar a concentração de energia da onda em determinados pontos da costa. A posição desses pontos dependerá não só da configuração dos fundos mas também da direcção donde provier a ondulação.

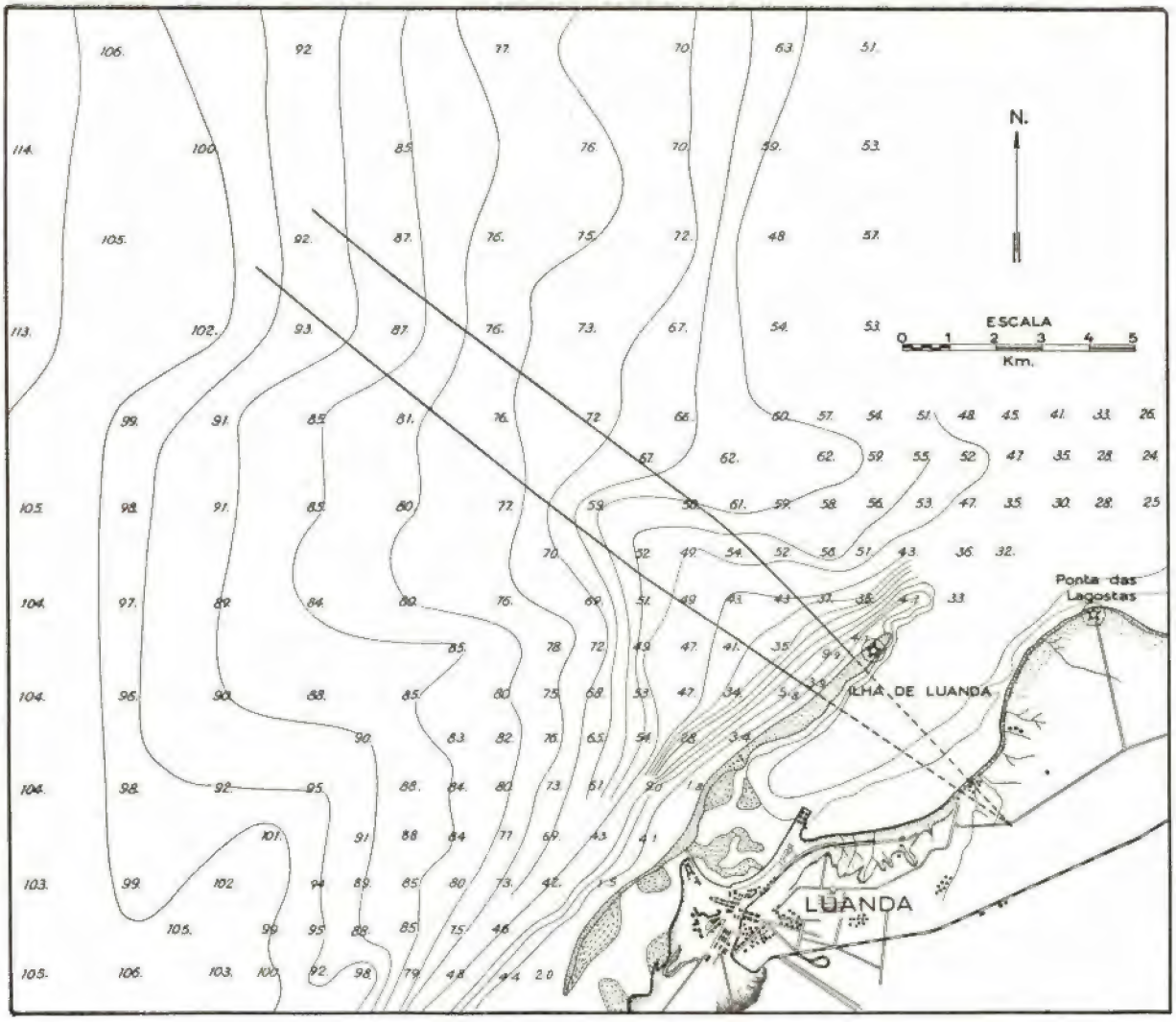


Fig. 4 — Convergência da energia da onda quando se propaga sobre fundos convexos

12. — Calemas geradas no Atlântico Norte e no Atlântico Sul

Segundo as indicações do «Monthly Meteorological Charts of the Atlantic Ocean», publicadas pelos Serviços de Meteorologia dos Estados Unidos e citadas pelo Serviço Meteorológico Nacional, 29 das 31 observações realizadas próximo da costa e à latitude de Luanda, revelaram ondulação proveniente de SW, e 2 ondulação proveniente do NW.

O facto de a ondulação na costa de Angola ter uma frequência da ordem de 94 % do SW, dá ocasião ao caminhamento de areias de sul para norte ao longo da costa, e significa que a calema provém normalmente de temporais no Atlântico Sul. As praias da costa e as restingas formadas pelo caminhamento das areias devem encontrar-se em equilíbrio mais ou menos estável para a ondulação proveniente dessa direcção. Não é de estranhar, por isso, se verifiquem grandes perturbações nesse equilíbrio sempre que, excepcionalmente, a costa seja atingida por ondulação proveniente de um temporal particularmente violento no Atlântico Norte. Isto mesmo que essa ondulação chegue já bastante amortecida a Angola, em consequência da maior distância percorrida.

O Serviço Meteorológico Nacional atribui a calema excepcional que atingiu a costa de Angola de 23 a 27 de Janeiro de 1955 a um violento temporal verificado no Atlântico Norte, a NE das Bermudas, de 16 a 19 de Janeiro. É muito natural que as destruições causadas por essas calemas em vários locais das costas de Angola, tenham resul-

tado mais da direcção em que actuou a calema, diferente da habitual, do que pròpriamente da sua intensidade, forçosamente já muito amortecida pela grande distância percorrida.

13. — Meios de defesa contra a calema

O único processo eficaz actualmente conhecido para abrigar instalações portuárias da agitação do mar, consiste na construção de quebra-mares. Angola dispõe, felizmente, de numerosos quebra-mares naturais: as suas restingas. As instalações portuárias que se encontram situadas fora dos portos abrigados por restingas são todas muito modestas, pelo que não se justifica a construção de dispendiosos quebra-mares para as abrigar dos efeitos da agitação, tanto mais que tal agitação, constituída principalmente pela calema, não é particularmente violenta nem actua de forma permanente. Impõe-se, por isso, procurar outras formas de reduzir os prejudiciais efeitos da calema, menos dispendiosas do que os clássicos quebra-mares.

As ondas que constituem a ondulação, por serem de grande comprimento e interessarem no seu movimento grandes profundidades de água, são afectadas pela configuração dos fundos ainda a grande distância da costa. Daí resulta, como foi referido, o encurvamento das cristas das ondas e a concentração da sua energia nalguns lugares, onde aumentará a altura da onda, enquanto noutros lugares ela diminuirá. Esta circunstância pode ser utilizada na defesa contra a calema.

Dado que a ondulação SW apresenta uma frequência de 94 %, afigura-se viável a construção de obras submersas destinadas a afectar a direcção de propagação da calema, de forma a conseguir-se a dispersão da energia das ondas, e por consequência a redução da sua altura, nos lugares da costa onde se pretenda proceder a operações de carga e descarga ou à montagem de instalações portuárias. As obras submersas poderão ter a configuração de prismas ou lentes, conforme já sugerimos noutra publicação (Costa, 1958), ou consistir apenas em pequenas modificações do relevo submarino.

Para conseguir tais modificações do relevo submarino bastará fazer descer os fundos nalguns lugares por meio de dragagens, e fazê-los subir noutros pela deposição dos materiais dragados.

Julgamos que nunca se empreenderam operações de modificação da configuração dos fundos com o objectivo de afectar, de forma favorável, as condições de propagação das ondas. A natureza, no entanto, tem sabido dispor os fundos de forma a obter a dispersão ou a concentração de energia nalguns pontos da costa. Na publicação do Beach Board «Shore Protection, Planning and Design» vêm reproduzidas algumas fotografias aéreas que bem ilustram este facto. Na costa de Angola, dado que a ondulação é de grande comprimento e provém quase sempre da mesma direcção, deve ser econòmicamente viável a execução de dragagens para se conseguir artificialmente o mesmo efeito.

Mesmo no caso de se julgar que não é de empreender a modificação dos fundos em frente de instalações já existentes, convirá, no entanto, proceder ao estudo do efeito da configuração desses fundos sobre as condições de propagação das ondas. O conhecimento dos lugares onde se verificará a concentração e a dispersão da energia da calema servirá para orientar a escolha da localização de novas instalações portuárias e a forma de ampliação das existentes.

Os chamados «molhes pneumáticos», em que o amortecimento das ondas é conseguido pelo lançamento de bolhas de ar a partir de canalizações colocadas no fundo do mar e ligadas a compressores, são utilizados em vários lugares do mundo como meio de conseguir abrigo contra a agitação do mar. Não sabemos se este processo tem sido empregado contra ondas de grande comprimento, mas afigura-se-nos que deve ser particularmente eficaz. A circunstância de a calema provir de direcções bem determinadas permite a redução do custo das instalações.

Para averiguar a viabilidade técnica e económica da defesa contra a calema por qualquer dos dois processos não clássicos sugeridos — alterações da configuração dos fundos ou lançamento de bolhas de ar — será necessário proceder prèviamente a um estudo sistemático das características da calema nas costas de Angola. De tal estudo conviria fosse incumbido um dos seguintes organismos oficiais:

Direcção dos Serviços dos Portos, Caminhos de Ferro e Transportes de Angola;
Serviço Meteorológico Nacional;
Missão Hidrográfica de Angola;

TEODOLITOS

CONSTRUÇÃO DR. H WILD

DK 2
DKM 2
DKM 2-U
DKM 2-T

SÃO DE LONGE O QUE DE MELHOR SE FABRICA EM TODO O MUNDO!

Precisão inexcedível
Manejo facílimo
Construção robusta
A óptica mais luminosa

Aumento da luneta 30×, abertura da objectiva	45 mm
Focagem mínima a	1,4 m
Focagem máxima para leitura dos mm na mira	230 m
Idem para leitura dos cm	500 m
Constante de multiplicação 100, e de adição	0
Peso do equipamento com tripé extensível, sómente . . .	10,9 Kg

---

KERN & CIE. S. A. AARAU — Suíça

REPRESENTANTES

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & CA. LDA.

RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 — PORTO — TEL. 20254/5
RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º — LISBOA — TEL. 53366

NOTA — Os teodolitos «KERN» não são aparelhos repetidores, mas sim teodolitos de círculo-duplo, oferecendo portanto maior precisão e um trabalho muito mais simples e mais rápido.

UNILENE

Características:

Leveza; grande resistência ao choque, esmagamento e abrasão; boa flexibilidade; grande estabilidade dimensional; perdas de carga mínimas; imunidade à incrustação, insensibilidade às baixas temperaturas; resistência aos ácidos minerais, alcalis e soluções salinas, inatacabilidade por fungos ou roedores. Não tóxico.

Restrições:

A temperatura máxima de servico contínuo é de 50° C.

Aplicações:

Construção Civil, Indústria Química, Condutas desmontáveis ou fixas para cerveja, agricultura, vinicultura, sulfato para as vinhas, estábulos, nitreiras, centrais leiteiras, sumos de frutos, águas ácidas, água salgada ou calcárea, condutas de água e ar nas minas, pedreiras, etc.

UNILENE

SOCIEDADE FABRIL DE MATÉRIAS PLÁSTICAS

PORTO
RUA DO HEROÍSMO, 291
Tele { gramas UNISOTRA
fone (prov.) 5 2102

LISBOA
RUA DA EMENDA, 19
Tele { gramas UNISOTRA
fone 2 0448 - 36 7488 - 36 7489

Brigada Topoidrográfica dos portos de Angola.

As características da calema que importa observar são a sua direcção, altura e período. Este último apresenta particular interesse por dele dependerem as condições de propagação da calema ao encontrar profundidades reduzidas junto à costa.

Só depois de um longo período de observação é que se poderá empreender o estudo das soluções que permitirão minorar os prejudiciais efeitos da calema e tirar todo o partido das esplêndidas condições de mar nas costas de Angola.

14. — Considerações finais

Os fenómenos que acabam de referir-se podem ser verificados em todas as costas. Se em Angola assume um aspecto particularmente espectacular o aparecimento inesperado de grandes ondas junto à praia, quando ao largo a superfície do mar parece estar perfeitamente calma, tal facto deve-se apenas à circunstância de em Angola só raramente soprarem ventos capazes de levantar vaga local, e esta nunca atingir grande altura. Isto tem permitido construir ligeiras obras acostáveis e proceder à carga e descarga de mercadorias em praias sem qualquer abrigo. Não é de surpreender que tais construções e operações sejam afectadas por ondas de grande comprimento, embora de pequena altura, geradas por temporais no Atlântico Sul ou no Atlântico Norte, cuja altura cresce e comprimento diminui ao aproximarem-se da costa.

Dado que, graças aos conhecimentos de que hoje se dispõe sobre a agitação do mar, a calema deixou de ser um fenómeno misterioso, impõe-se encarar a defesa contra os seus efeitos perniciosos. Convém, por isso, iniciar desde já a observação sistemática das suas características, nomeadamente, direcção, altura e período de onda.

Como meios de defesa sugerem-se:

— a localização das instalações portuárias nos lugares da costa onde a configuração dos fundos provoque o dispersão da energia das ondas;
— a execução de dragagens e aterros destinados a provocar a dispersão da energia das ondas antes de estas atingirem as instalações que se pretendam proteger;
— o amortecimento da energia das ondas pelo lançamento de bolhas de ar através dos tubos perfurados ligados a compressores.

Se a defesa contra a calema se revelar, como se espera, econòmicamente viável, muito virá a beneficiar a economia de Angola, nomeadamente a indústria da pesca, cujas numerosas instalações se encontram distribuídas, sem qualquer abrigo, ao longo da costa.

15, — Agradecimentos

Para preparação deste artigo a partir do trabalho apresentado ao V Congresso Nacional de Pesca, contribuiram com valiosas sugestões os Ex.mos Srs. Eng.º António de Sousa Taveira, Eng.º J. Pires Castanho e Eng.º José Fiusa Perestrelo. Aqui lhes deixamos expressados os nossos agradecimentos.

BIBLIOGRAFIA

Sverdrup, H. U. e W. H. Munk (1947) — «Wind, Sea, and Swell; Theory of Relations for Forecasting» — U. S. Navy Hidrographic Office, Pub. No 601. 1947.

Beach Erosion Board (1950) — «Southern Hemisphere Swell and Waves from tropical Storm». Bull. Beach Erosion Board, 1 de Julho de 1950.

U. S. Navy Hydrographic Office (1951) — «Techniques for Forecasting Wind Waves and Swell», H. O. Publ. No. 604, 1951.

Beach Erosion Board (1954) — «Shore Protection — Planing andDesign», Technical Report, No. 4 — Corps of Engineers, Department of the Army. Junho de 1954.

Serviço Meteorológico Nacional (1956) — «Uma calema excepcional que atingiu a costa de Angola em 23-27 de Janeiro de 1955, RT 301, Mem. 78, 25 de Agosto de 1956.

Costa, F. V. e Perestrelo, J. F. (1958) — «Obras submersas para a concentração e a dispersão da energia das ondas do mar», Técnica No. 283, Junho de 1958.

C. D. U. 621.311.5/91

Elementos sobre a produção e o consumo de energia na rede eléctrica nacional

— Elementos extraídos das estatísticas mensais do Repartidor Nacional de Cargas (R. N. C.)

NOTA: *As produções e os consumos das empresas do R. N. C. representam cerca de 92,0 % dos totais do País.*

NOVEMBRO

I — Breve nota mensal

Sob o ponto de vista hidrológico, o mês de Novembro apresentou-se muito abaixo da média.

Foi entregue à exploração o 3.º grupo (6,6 MVA) da central de Picote da H. E. D.

II — Elementos gerais (GWh)

a) Mensais

	1957	1958	Variação %
Produção hidráulica (P_h) . . .	96,0	229,6	+ 139
Produção térmica (P_t)	60,7	1,5	— 98
Produção total (P_T)	156,7	231,1	+ 48
Cons. electroquímico (C_{eq}) (1)	0,6	54,2	—
Cons. permanentes (C_p) . . (1)	147,2	160,6	+10,8 (2)
Consumo total (C_T) . . . . (1)	147,8	214,8	+ 45

b) Acumulados desde 1 de Janeiro de 1958

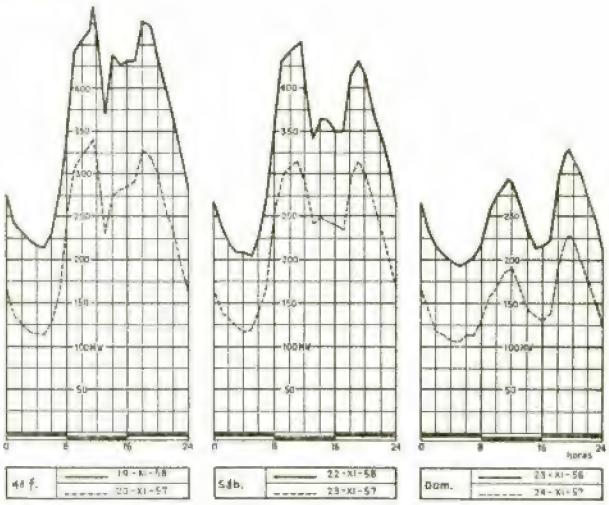
	1957	1958	Variação %
Produção hidráulica (P_h) . . .	1.670,4	2.178,4	+ 30
Produção térmica (P_t)	151,4	41,5	— 73
Produção total (P_T)	1.821,8	2.219,9	+ 22
Cons. electroquímico (C_{eq}) . (1)	273,0	502,7	+ 84
Cons. permanentes (C_p). . . (1)	1.455,5	1.587,2	+10,0 (2)
Consumo total (C_T) . . . . . (1)	1.728,5	2.089,9	+ 21

(1) Os consumos permanentes (C_p) incluem as perdas nas redes de distribuição. O consumo electro-químico (C_{eq}) inclui as respectivas perdas totais.

(2) O aumento percentual dos consumos permanentes tendo em conta a incidência dos domingos e dias especiais, foi respectivamente de 15,7 e 10,1 %.

III — Diagramas de carga dos dias característicos

	4.ª feira:	
	20-11-957	19-11-958
Produção hidráulica (P_h) — MWh	3.503	8.727
Produção térmica (P_t) — MWh . .	2.146	97
Produção total (P_T) — MWh . . .	5.649	8.824
Utilização da ponta (U) — horas	16,6	17,8
Factor de carga (α)	0,69	0,74
Relação $\frac{\text{Pot. mín.}}{\text{Pot. máx.}}$ (r)	0,32	0,43



IV — Energia armazenada nas principais albufeiras no fim do mês.

Albufeira	Energia armazenada	
	GWh	% (1)
Paradela	0,0	0,0
Venda Nova	64,8	50,7
Salamonde	7,5	27,1
Caniçada	18,6	56,0
Guilhofrei	0,7	8,9
Lagoa Comprida	5,1	17,2
Santa Luzia	9,7	15,8
Cabril	182,0	53,6
Castelo do Bode	133,1	81,7
Pracana	0,0	0,0
Póvoa	2,9 (2)	25,9
Ponsul	0,1	2,2
Total	424,5	40,3

Notas:

(1) Coeficiente de enchimento em energia das albufeiras definido pela relação

$$\frac{\text{Energia armazenada}}{\text{Máx. energia armazenável}} \times 100\ \%$$

(2) Inclui 0,2 GWh armazenados no açude do Poio.

C. D. U. 54.11

ELEMENTOS DE QUÍMICA-FÍSICA

(Lições excepcionalmente integradas no curso de Siderurgia)

HENRIQUE ESTÁCIO MARQUES
ASSISTENTE DO I. S. T.
BOLSEIRO DO I. A. C.

A «Técnica», sem prejuízo dos artigos versando temas originais, que tanto têm contribuído para o alto nível que a Revista mantém, pretende publicar maior número de artigos de síntese e documentação que, além de indispensável complemento das aulas, sejam útil elemento de actualização para o engenheiro português.

E porque só a colaboração recebida permite realizar os objectivos da Direcção da «Técnica», aqui apelamos para todos os que nos possam ajudar na sua concretização.

Ao Sr. Eng.º Estácio Marques, o nosso reconhecimento pela pronta adesão a esta iniciativa, com o artigo que se segue.

A Direcção da «Técnica»

1 — JUSTIFICAÇÕES

1.1 — Justificação destas lições

Era nossa intenção, ao estruturarmos o curso de Siderurgia que este ano pela primeira vez regemos no Instituto, incluir numa primeira parte, o tratamento químico-físico das principais reacções e operações que interessam àquela indústria (1).

Porém, logo no início das aulas, tivemos conhecimento de que os actuais alunos do 6.º ano de Química, não tinham tido ainda quaisquer lições de Química-Física, devido a um mero acidente resultante da transição da antiga para a nova Lei que rege o ensino nas nossas Escolas Superiores de Engenharia.

Nestas condições, dada a importância fundamental da Química-Física na formação dos engenheiros Químico-Industriais e a grande limitação que a circunstância referida impunha ao nível com que o nosso curso poderia ùtilmente ser desenvolvido, resolvemo-nos a expor as lições que serão a matéria deste artigo.

Sendo esta ciência absolutamente básica para o estudo de toda e qualquer indústria química ao nível duma Escola *Superior*, consideramos a sua inclusão nos preparatórios dos cursos de Engenharia Químico-Industrial uma decisão bastante feliz da nova reforma do ensino no nosso Instituto.

Ao encerrarmos portanto esta justificação, não queremos deixar de aproveitar a oportunidade para frizar que consideramos absolutamente excepcional esta redução do tempo disponível para o tratamento da matéria pròpriamente metalúrgica, a que fomos forçados este ano.

1.2 — Justificação do seu título

Preferimos o nome de «Elementos de Química-Física» ao de «Elementos de Termodinâmica-Química», não obstante tratarmos fundamentalmente de noções de Termodinâmica, porque consideramos estas lições incompletas, devendo tomar-se como parte de um conjunto que é nìtidamente mais lato e que ultrapassa o âmbito da Termodinâmica.

Nesta ordem de ideias, por maioria de razão, não simpatizamos com o nome de «Química-Física das Altas Temperaturas» que é muito utilizado na literatura relacionada directamente com a Metalurgia, principalmente na de origem anglo-americana. Além de tudo o mais, achamos este nome pouco feliz e perigoso.

(1) Em boa verdade o curso de Siderurgia foi iniciado no Instituto no ano transacto, 1957/58, mas apenas como facultativo para os alunos da especialidade de Minas. Uma questão de bom senso levou-nos a orientá-lo duma maneira especial e provisória: desenvolvemos de preferência o pre-tratamento das matérias-primas em geral e dos minérios em particular, e a redução.

Pouco feliz porque na realidade existe uma só Química-Física e nós próprios na exposição que se segue e que está algo orientada no sentido metalúrgico, não sentimos grande necessidade de recorrer à noção de alta temperatura, aliás difícil de definir científica e objectivamente (poderíamos recorrer à noção de temperatura característica — vide Curso de Metalurgia Geral — mas então teriamos quase tantas concretizações de «altas temperaturas» como substâncias).

Perigoso porque pode levar à formação da ideia de que existe realmente um campo da Química-Física que só interessa à Metalurgia e, assim, a pretender-se sobrecarregar os seus cursos com a exposição da matéria correspondente.

1.3 — Justificação da repetição de matéria

Muito da matéria exposta (talvez a maior parte) já foi considerada noutros cursos. Procedemos a esta repetição precisamente porque querendo tirar o maior rendimento do tempo que iamos ocupar com estas lições, não podíamos deixar de considerar as seguintes realidades:

— Certas noções absolutamente básicas (as que são fundamentais na Termodinâmica, por exemplo) não se encontram já suficientemente presentes no espírito dos alunos (1). Além disto, a repetição proporcionava-nos a oportunidade de desenvolver essas noções num sentido mais orientado para a especialidade que nos interessa (a Química).

— Outras noções foram apenas acidental e fragmentàriamente consideradas noutros cursos, não tendo sido sujeitas a uma sistematização que garantisse uma suficiente apreensão por parte dos alunos, do seu verdadeiro significado e campos de aplicação (2).

— Finalmente, atendemos a que um curso para ser verdadeiramente útil, sob o ponto de vista formativo, deve conter em si mesmo um mínimo de matéria integrada e coerente.

---

(1) Matéria estudada há já, pelo menos, quatro anos.

(2) Naturalmente porque foram consideradas como devendo ser já conhecidas nessa ocasião. A introdução da Química-Física no curso Geral certamente eliminará essas lacunas.

2 — GENERALIDADES

2.1 — Convenções e definições

1 — *Convenção de sinais: é sempre* positivo tudo o que for recebido pelo sistema em consideração. Daqui resulta que os calores de reacção serão positivos no sentido das reacções endotérmicas, contràriamente ao que é mais corrente considerar-se; pela mesma razão, o trabalho realizado por um sistema será $-w$ ou $-\tau$, visto w e τ referirem-se ao trabalho recebido.

2 — Chamamos *solução* a qualquer sistema monofásico, sólido, líquido ou gasoso que se não constitua duma só espécie química.

3 — Numa solução binária chamamos *solvente* ao constituinte existente em maior quantidade e *solvido* ao outro.

4 — Por definição, *molécula-grama* (ou uma mole) de uma solução é uma quantidade desta que, expressa em gramas, é igual a $\frac{m}{\Sigma n_i}$ em que m é a massa em gramas da solução que contém n_i moles da espécie química N_i (o somatório considera todas as espécies presentes).

5 — Dizemos que uma *transformação* que conduz um sistema do estado de equilíbrio A ao estado de equilíbrio B é *reversível*, se todos os estados intermédios por que o sistema passa forem também de equilíbrio. No caso contrário, a *transformação* diz-se *irreversível*.

6 — Consideramos *monotérmicas* todas as transformações realizando-se a $T = C^{te}$, reservando o termo *isotérmicas* para as transformações monotérmicas reversíveis.

7 — Consideramos *adiabáticas* todas as transformações realizando-se sem que o sistema tenha trocas de calor com o meio ambiente, reservando o termo *isentrópicas* para as transformações adiabáticas reversíveis.

8 — Chamam-se *funções de estado* aquelas que dependem apenas dos estados iniciais e finais dos sistemas.

9 — Um *sistema* diz-se *«normalmente definido»* se as variáveis escolhidas para o definirem forem

T e o menor número possível de variáveis normais, $x_1 \ldots x_i \ldots x_n$ (entende-se por variáveis normais aquelas tais que nenhum trabalho é trocado pelo sistema e o exterior desde que se mantenham todas constantes).

Nestes casos, a cada variável x_i pode associar-se:

a) — Uma função X_i, chamada «força generalizada», tal que numa evolução elementar (1) isotérmica será

$$d\,W_r = \Sigma\, X_i\, d\,x_i$$

em que $d\,W_r$ é o trabalho elementar trocado com o exterior.

b) — Uma função l_i, chamada «calor latente generalizado», tal que numa evolução elementar isotérmica, o elemento de calor trocado com o exterior será $d\,Q_r$ dado por

$$d\,Q_r = \Sigma\, l_i\, d\,x_i$$

Exemplo de aplicação:

Definir normalmente uma substância pura (2).

Como sabemos, os estados duma substância pura podem ser definidos por qualquer par de variáveis escolhido entre a pressão (P), volume (V) e temperatura (T).

Como o trabalho trocado com o exterior por um sistema formado por uma substância pura é dado pela expressão

$$W_r = -\int P\,d\,V$$

vem

$$W_r = 0 \text{ se } V = C^{te}$$

pelo que a variável normal é V e, portanto, o sistema será normalmente definido se for definido por T e V.

A força generalizada será $X = -P$ e o calor latente generalizado $l_v = \overset{(3)}{-} T \left(\frac{d\,(-P)}{d\,T}\right)_V \overset{(4)}{=} T \frac{dP}{dT}$

(1) — Empregamos o termo «elementar» com o significado de «infinitesimal».

(2) — Supondo que não sofre alterações químicas.

(3) — Sinal negativo devido à nossa convenção de sinais.

(4) — Vide 4.7

10 — As variáveis de um sistema podem ser classificadas nas duas seguintes categorias:

a) *Variáveis intensivas ou de qualidade*, que se caracterizam por os seus valores não dependerem da massa do sistema (temperatura; pressão; potenciais; etc.);

a) *Variáveis extensivas ou de quantidade* que se caracterizam por, a pressão e temperatura constantes, serem proporcionais à massa do sistema (energia interna; volume; entalpia; etc.)

11 — Expressaremos a composição de uma solução por qualquer das seguintes formas:

a) Percentagem em peso — c_i. Será $\Sigma\, c_i = 100$

b) Fracção molar — x_i. Será $\Sigma\, x_i = 1$

$x_i = \frac{n_i}{\Sigma\, n_j}$ sendo n_i o número de moles da espécie i e n_j o número de moles de qualquer das espécies presentes (o somatório estender-se-á, evidentemente, a todas as espécies).

c) Molaridade — número de moles num litro de solução (interessa especialmente às soluções líquidas);

d) Molalidade — número de moles num litro de solvente (interessa também especialmente às soluções líquidas).

2.2 — Quantidades parciais molares

2.2.1 — *Definição e considerações gerais*

Seja Y uma variável extensiva.

Se uma solução é formada por $n_1, n_2 \ldots$ moles das espécies químicas $N_1, N_2 \ldots$, respectivamente, da própria definição de variável extensiva resulta

$$Y\,(T, P, z\,n_1, z\,n_2, \ldots) = z.Y\,(T, P, n_1, n_2 \ldots)$$

em que z é um número positivo qualquer.

Daqui se conclui que uma variável extensiva é uma função homogénea de grau 1 em relação ao número de moles dos constituintes que formam a solução. Aplicando-lhe então o teorema de Euler, temos:

$$Y = \Sigma\, n_i \left(\frac{\partial\, Y}{\partial\, n_i}\right)_{T,\,P,\,n_j \neq n_i} = \Sigma\, n_i\, \overline{Y}_i$$

Chamamos *quantidade parcial molar* em relação à espécie N_i precisamente à derivada parcial $\frac{\partial Y}{\partial n_i}$ (1) e representamo-la por $\bar{Y}_i$

Daqui concluimos que as quantidades parciais molares são funções homogéneas de grau 0 (2) em relação aos nn; como o mesmo ocorre às fracções molares $\left(x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}\right)$, as quantidades parciais molares podem exprimir-se também em função das fracções molares, isto é, são independentes da massa do sistema e, portanto, constituem variáveis intensivas ou de qualidade.

Se dividirmos ambos os termos da expressão

$$Y = \Sigma n_i \bar{Y}_i$$

por Σn_i, teremos o valor de Y referente a uma mole de solução, que representaremos por Y_M:

$$Y_M = \frac{\Sigma n_i \bar{Y}_i}{\Sigma n_i} = \Sigma x_i \bar{Y}_i$$

2.2.2 — *Equação de Gibbs-Duhem*

Diferenciemos $Y = \Sigma n_i \bar{Y}_i$:

$$dY = \Sigma (\bar{Y}_i \, dn_i + n_i \, d\bar{Y}_i)$$

Mas

$$dY = \Sigma \frac{\partial Y}{\partial n_i} dn_i = \Sigma \bar{Y}_i \, dn_i$$

e, subtraindo esta segunda expressão da primeira, vem:

$$\Sigma n_i \, d\bar{Y}_i = 0$$

que é a chamada equação de Gibbs-Duhem que, como veremos, tem várias aplicações importantes.

Dividindo esta expressão por Σn_i, teremos também

$$\Sigma x_i \, d\bar{Y}_i = 0$$

(1) Subentende-se a constância das outras variáveis independentes.

(2) De um teorema relativo às funções homogéneas.

2.2.3 — *Quantidades parciais molares e propriedades dos corpos puros*

Por vezes tem interesse comparar uma dada propriedade — Y — duma solução com os valores molares Y_{M1}, Y_{M2} . . . da mesma propriedade relativos aos constituintes da solução, considerados no estado puro e à mesma pressão e temperatura.

Costuma-se então considerar a seguinte diferença

$$\Delta Y = Y - \Sigma n_i Y_{Mi}$$

Se $\Delta Y = 0$, a propriedade diz-se aditiva; normalmente não ocorre assim e, a P e T constantes, ΔY depende da composição.

Como $Y = \Sigma n_i \bar{Y}_i$, temos:

$$\Delta Y = \Sigma n_i \bar{Y}_i - \Sigma n_i Y_{Mi} = \Sigma n_i (\bar{Y}_i - Y_{Mi}) = \Sigma n_i \Delta Y$$

representando por $\Delta \bar{Y}_i$ (1) a expressão $\bar{Y}_i - Y_{Mi}$

Como Y é homogéneo de grau 1 em relação aos n n, ΔY também o é e, portanto, pode aplicar-se-lhe também a lei de Gibbs-Duhem:

$$\Sigma n_i \, d(\Delta \bar{Y}_i) = 0$$

Dividindo ΔY e esta última expressão por Σn_i vem:

$$\Delta Y_M = \Sigma x_i \Delta \bar{Y}_i$$

e

$$\Sigma x_i \, d(\Delta \bar{Y}_i) = 0$$

2.2.4 — *Determinação das quantidades parciais molares*

Podemos considerar vários métodos:

1.º — Aplicação da definição: $\bar{Y}_i = \frac{\partial Y}{\partial n_i}$

Este método só é prático se $\bar{Y}_i$ varia sensivelmente com pequenas variações de n_i.

Embora seja um método pouco preciso, é por vezes o único aplicável quando as soluções se compõem de muitos constituintes.

2.º — Método analítico:

Se é conhecida a função $Y = Y(n_1, n_2 \ldots)$ o cálculo em consideração resume-se a uma simples derivação.

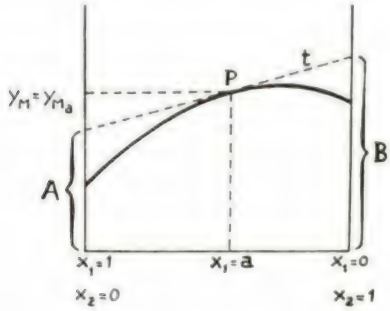
(1) Por vezes escreve-se $\Delta \bar{Y}_i$.

3.º — Método gráfico:

Se é conhecida a curva $Y = Y(n_1)$, sendo constantes todas as outras variáveis, temos as quantidades que procuramos, por meio do traçado das tangentes e medição dos ângulos destas com o eixo das abcissas (tomam-se então as tangentes trigonométricas).

4.º — Método das intersecções (aplicável apenas a soluções binárias).

Seja o gráfico junto que em ordenadas mede Y_M e em abcissas as fracções molares x_1 (ou x_2).



O nosso problema é determinar as quantidades parciais molares $\overline{Y}_{1(a)}$ e $\overline{Y}_{2(a)}$ referentes à composição $x_1 = a$.

O teorema das intersecções diz que

$$Y_{1(a)} = A$$

e

$$Y_{2(a)} = B$$

isto é, que as quantidades parciais molares são os segmentos intersectados nos eixos das ordenadas pela tangente (t) à curva Y_M no ponto *P* correspondente à composição fixada ($x_1 = a$).

A demonstração é fácil:

Comecemos por escrever a equação da tangente t:

$$Y - Y_{Ma} = m(x_1 - a)$$

sendo

$$m = \left(\frac{d\,Y_M}{d\,x_1}\right)_{x_1 = a}$$

Mas

$$Y_M = x_1 \overline{Y}_1 + x_2 \overline{Y}_2$$

portanto

$$\frac{d\,Y_M}{d\,x_1} = \overline{Y}_1 - \overline{Y}_2$$

porque: $x_1\, d\overline{Y}_1 + x_2\, d\overline{Y}_2 = 0$ (eq. de Gibbs Duhem) e $d\,x_2 = -\,d\,x_1$. Portanto

$$\left(\frac{d\,Y}{d\,x_1}\right)_{x_1 = a} = \overline{Y}_{1(a)} - \overline{Y}_{2(a)} = m$$

e, substituindo este valor na equação da tangente e agrupando, vem

$$Y = x_1\,(\overline{Y}_{1(a)} - \overline{Y}_{2(a)}) + Y_{2(a)}$$

o que dá:

para $\quad x_1 = 1 \rightarrow Y = \overline{Y}_{1(a)} = A$

e

para $\quad x_1 = 0 \rightarrow Y = \overline{Y}_{2(a)} = B$

q. e. d.

5.º — Utilização da equação de Gibbs Duhem (também aplicável apenas a soluções binárias).

Se é conhecido $\overline{Y}_1$, num certo intervalo ($x_1 = a$ a $x_1 = b$), da equação de Gibbs-Duhem:

$$x_1\, d\overline{Y}_1 + x_2\, d\overline{Y}_2 = 0$$

tira-se

$$d\overline{Y}_2 = -\frac{x_1}{x_2}\, d\overline{Y}_1$$

logo

$$\overline{Y}_2 - \overline{Y}_{2(a)} =$$

$$= -\int_{\overline{Y}_{1(a)}}^{\overline{Y}_1} \frac{x_1}{x_2}\, d\overline{Y}_1 = -\int_{\overline{Y}_{1\,a}}^{\overline{Y}_1} \frac{n_1}{n_2}\, d\overline{Y}_1$$

que se pode utilizar para todos os valores de $\overline{Y}_1$ entre $\overline{Y}_{1(a)}$ e $\overline{Y}_{1(b)}$.

2.2.5 — *Exemplo de aplicação*

Supomos que o exemplo hipotético que vamos apresentar seja suficiente para tornar bem claro o significado das diversas quantidades referidas.

Sejam dois líquidos — *1* e *2* — cujos volumes moleculares (a uma dada pressão e temperatura) são, respectivamente, 100 cm^3 e 80 cm^3.

Misturam-se 8 moles de *1* com 2 moles de *2* e obtém-se 910 cm^3 de uma solução.

Teremos então:

$$Y = V = 910 \text{ cm}^3$$

$$n_1 = 8 \,;\; n_2 = 2$$

e

$$\Sigma n_i = 10 \,;\; x_1 = 0{,}8 \text{ e } x_2 = 0{,}2$$

portanto

$$Y_M = \frac{Y}{\Sigma n_i} = V_M = \frac{V}{\Sigma n_i} = 91 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

$$Y_{M1} = V_{M1} = 100 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

e

$$Y_{M2} = V_{M2} = 80 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

$$\Delta Y = Y - \Sigma n_i Y_{Mi} = \Delta V = V - \Sigma n_i V_{Mi} =$$
$$= 910 - (8 \,.\, 100 + 2 \,.\, 80) = -50 \text{ cm}^3$$

$$\Delta Y_M = \frac{\Delta Y}{\Sigma n_i} = \Delta V_M = \frac{\Delta V}{\Sigma n_i} = -5 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

Vejamos agora o significado físico de $\overline{Y}_1 = \overline{V}_1$ volume parcial molar de *1* na solução de *1* e *2* com a concentração de 8 moles de *1* e 2 moles de *2*: trata-se do limite do cociente da variação de volume da solução pela variação do número de moles de *1* quando este número tende para zero (P, T e o número de moles de 2 não variando); isto é, trata-se do referido cociente quando a adição de *1* é tão pequena que a concentração da solução não varia, ou seja ainda, o aumento de volume que experimenta uma solução, com a mesma concentração mas com uma massa infinita, quando se lhe adiciona uma mole de *1*.

Na prática pode calcular-se $\overline{V}_1$, aplicando a definição, adicionando a um volume relativamente grande da solução uma quantidade relativamente pequena de *1* (mas suficiente para se poder medir a variação de volume com relativo rigor) e dividindo o aumento de volume pela quantidade adicionada expressa em moles (fixar bem que nada implica que este cociente seja sempre o mesmo para qualquer concentração; isto é: no caso geral, este cociente que não é mais que a quantidade parcial molar, depende da concentração da solução de que se parte).

Suponhamos então que experimentalmente se media $\overline{V}_1$ e $\overline{V}_2$ obtendo-se os seguintes valores:

$$\overline{V}_1 = 95 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \quad \text{e} \quad \overline{V}_2 = 75 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

Teriamos então:

$$\Delta Y_1 = \Delta V_1 = \overline{V}_1 - V_{M1} =$$
$$= 95 - 100 = -5 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

$$\Delta Y_2 = \Delta V_2 = 75 - 80 = -5 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

portanto

$$\Delta Y = \Delta V = \Sigma n_i \Delta Y_i = 8 \,.\, (-5) + 2 \,.\, (-5)$$
$$= -50 \text{ cm}^3$$

e

$$Y = \Sigma n_i \overline{Y}_i = V = \Sigma n_i \overline{V}_i =$$
$$= (8 \times 95) + (2 \times 75) = 910 \text{ cm}^3$$

Nota: a ΔY chama-se também a variação total ou integral da quantidade Y ($\overline{Y}_i$ medirá a última variação de Y, correspondente à adição da última parte de i, mas referida a uma mole de i).

3 — PRIMEIRO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

3.1 — Enunciado. Consequências fundamentais

Enunciado:

«É impossível a concepção de um processo no qual se realize apenas produção ou destruição de qualquer forma de energia».

Consequências:

1 — Se um sistema qualquer sofre uma transformação cíclica e troca com o exterior as energias $w_1, w_2 \ldots w_i \ldots$, supondo estas todas expressas na mesma unidade, se bem que eventualmente de naturezas diferentes, será:

$$\Sigma W_i = 0$$

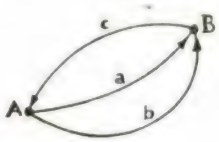
2 — No caso geral, se a transformação não é ciclíca, será

$$\Sigma W_i \neq 0 = \Delta U$$

em que U, função definida precisamente por esta equação, é a chamada «energia interna» do sistema.

3 — A função U é uma função de estado.

Sejam *a* e *b* dois caminhos levando o sistema do estado A ao estado B; admitamos que existe pelo menos um caminho — seja *c* — que conduz o sistema de B para A. Em virtude das consequências 1 e 2, será



$$\Delta U_a + \Delta U_c = \Delta U_b + \Delta U_c = 0$$

portanto

$$\Delta U_a = \Delta U_b \qquad \text{q. e. d.}$$

(notar que destas consequências se deduz o princípio da conservação de energia na sua expressão mais corrente: «a energia dum sistema isolado é constante»).

No caso geral os W_i não serão funções de estado.

As expressões dos W_i dependerão das naturezas das energias em jogo (evidentemente que no somatório referido há que exprimir todas na mesma unidade).

Exemplos de W_i:

— energia calorífica: calores de aquecimento; calores de reacção; calores latentes de mudanças de fase; etc.

— energia mecânica: projecção de uma força (1) × o seu deslocamento; etc.

— energia envolvida no aparecimento (ou desaparecimento) de uma parte de um constituinte químico: potencial químico × a variação do número de moles;

— energia radiante: constante de Planck × frequência da radiação (× o número de Avogadro, para referir a uma mole);

— energia acompanhando uma formação ou destruição de massa: massa × o quadrado da velocidade da luz;

Etc; Etc.

(1) Sobre o deslocamento.

3.2 — Forma clássica do primeiro princípio da Termodinâmica

Como é sabido:

— todas as formas de energia podem ser transformadas integralmente em calor;

— a toda a variação elementar dum sistema que envolva a variação de volume dV, corresponde uma absorção de energia pelo sistema de $-P\,dV$ unidades, se P for a pressão a que se encontra o sistema.

Posto isto, fica justificada a seguinte expressão para o primeiro princípio da Termodinâmica aplicável a qualquer sistema e a qualquer evolução elementar, ciclíca ou não ciclíca:

$$dU = dQ - P\,dV$$

que deve ler-se da seguinte maneira: «em toda a evolução de um sistema, uma parte das suas trocas de energia com o exterior aparecerá necessàriamente sob a forma de energia mecânica (P V) (esta parcela terá o valor nulo no caso das transformações a volume constante), todas as outras energias *sendo susceptíveis* de aparecerem sob a forma de calor».

É de notar que normalmente, não se tomando disposições especiais e não ocorrendo fenómenos acidentais (vibrações; radiações sonoras, luminosas ou electromagnéticas; deformações permanentes; etc.); efectivamente, com a exclusão da energia $-\int P\,dV$, toda a energia que os diversos sistemas trocam com o exterior aparece sob a forma de calor. E se é pretendido o aparecimento de energia sob outras formas mais nobres, torna-se então necessário recorrer a artifícios mais ou menos engenhosos, mas que, apesar de tudo, não conseguirão transformar noutras formas de energia todo o calor disponível, como o segundo princípio o mostrará.

3.3 — Expressões particulares relativas ao primeiro princípio da Termodinâmica (em relação à forma $dU = dQ - PdV$)

Vamos passar a considerar mais de perto o valor de dQ (ou ΔQ) em relação aos casos que mais interessam à engenharia química.

3.3.1 — dQ (*ou* ΔQ) *relativo a uma simples variação de temperatura do sistema*

Neste caso é

$$dQ = C\,dT$$

em que C — capacidade calorífica do sistema — depende das equações de estado das substâncias em jogo e da transformação em consideração.

Têm principalmente importância prática as seguintes transformações:

1 — A pressão constante

$$dQ = C_p\,dT$$

sendo C_p a capacidade calorífica a pressão constante.

Porque

$$dU = dQ - p\,dV = C_p\,dT - P\,dV$$

é

$$C_p = \left(\frac{\partial U + P\,dV}{\partial T}\right)_P$$

Se definirmos então uma função H, a que chamaremos «entalpia», pela expressão:

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$

e

$$(dH)_P = dU + P\,dV$$

será

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Isto é, entre T_1 e T_2, as trocas de calor serão:

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p\,dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

Nota: H sendo uma soma de funções de estado, será também, evidentemente, uma função de estado.

2 — A volume constante

$$dQ = C_V\,dT$$

sendo C_V a capacidade calorífica a volume constante.

Porque

$$dU = dQ - P\,dV = dQ = C_V\,dT$$

é

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

e, ΔQ entre T_1 e T_2, será:

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V\,dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

3.3.2 — dQ (*ou* ΔQ) *relativo a qualquer transformação monotérmica*

3.3.2.1 — *Caso geral*

Temos o que é costume chamar-se um calor latente e que representamos por L.

Neste caso tem também interesse considerar transformações a P ou a V constante, ou seja, um L_p e um L_V.

Das expressões

$$dQ = dU + P\,dV$$

e

$$(dH)_p = dU + P\,dV$$

conclui-se que é:

$L_V = \Delta U$. ∴ L_V é uma função de estado

e $L_P = \Delta H$. ∴ L_p é uma função de estado

3.3.2.2. — *Casos envolvendo reacções químicas*

Neste caso temos os chamados calores latentes de reacção que representaremos por

$$Q_V = \Delta U \quad \text{para} \quad V = C^{te}$$

e

$$Q_P = \Delta H \quad \text{para} \quad P = C^{te}$$

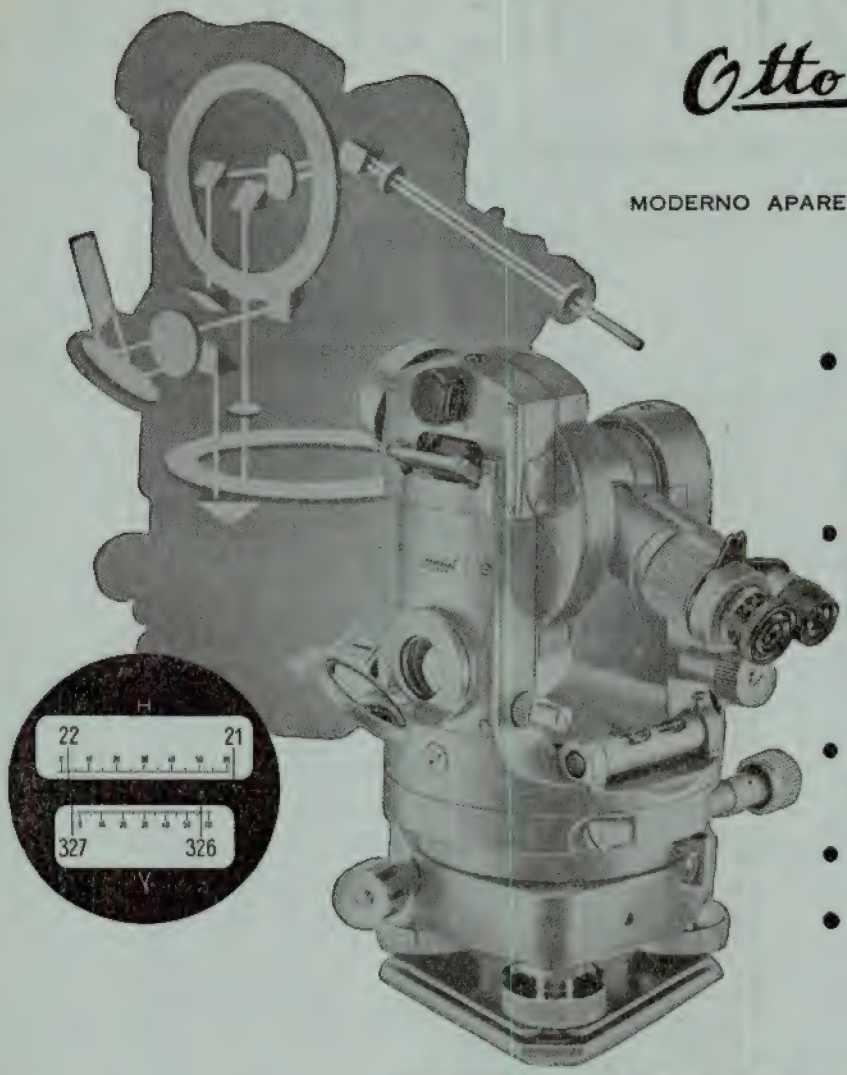
Sendo então U e H funções de estado e podendo considerar-se uma reacção:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 \ldots \rightarrow n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 \ldots$$

como resultante das seguintes:

$$\left.\begin{array}{l} n_1 A_1 \rightarrow n_1 E_1^1 + n_1 E_1^2 \ldots \\ n_2 A_2 \rightarrow n_2 E_2^1 + n_2 E_2^2 \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \text{decomposição em elementos das substâncias consideradas no primeiro membro}$$

TEODOLITO TAQUEOMÉTRICO FTI



Otto-Fennel

MODERNO APARELHO DISPONDO DE:

- Observação simultânea dos dois limbos pelo microscópio colocado ao lado da ocular da objectiva
- Leitura por sistema directo de lc e décimos por estimativa
- Leitura do nível vertical por coincidência
- Prumo óptico
- Grande luminosidade

Características ópticas e mecânicas

Telescópio analáctico com lente de focagem interna, retículo medidor de distância, telescópio reversível com o extremo da objectiva.

Constante de adição	zero
Constante de multiplicação	100
Comprimento do telescópio	190 mm
Abertura da objectiva	36 mm
Ampliação	28 x
Distância mínima de mira	1 m
Nível redondo	6' a 8'
Nível de reversão	30"
Nível de horizontalidade paralelo ao eixo de inclinação	40"

Nível junto ao círculo vertical legível por ajustamento da coincidência 40". Passo circunferencial sobre círculos de vidro 360° ou 400 g, de 1° ou de 1 g.

Diâmetro do círculo horizontal 90 mm, do círculo vertical 70 mm

Leitura directa horizontal	1'	1 c
Leitura por avaliação	1'	1 c
Leitura directa vertical	0,1' = 6"	0,2 c = 20cc
Leitura por avaliação	0,2' = 12"	0,25c = 25cc

Pesos: Instrumento 4,7 kg, Tripé com pés extensíveis 6,0 kg, Caixa metálica 4,0 kg

REPRESENTANTES

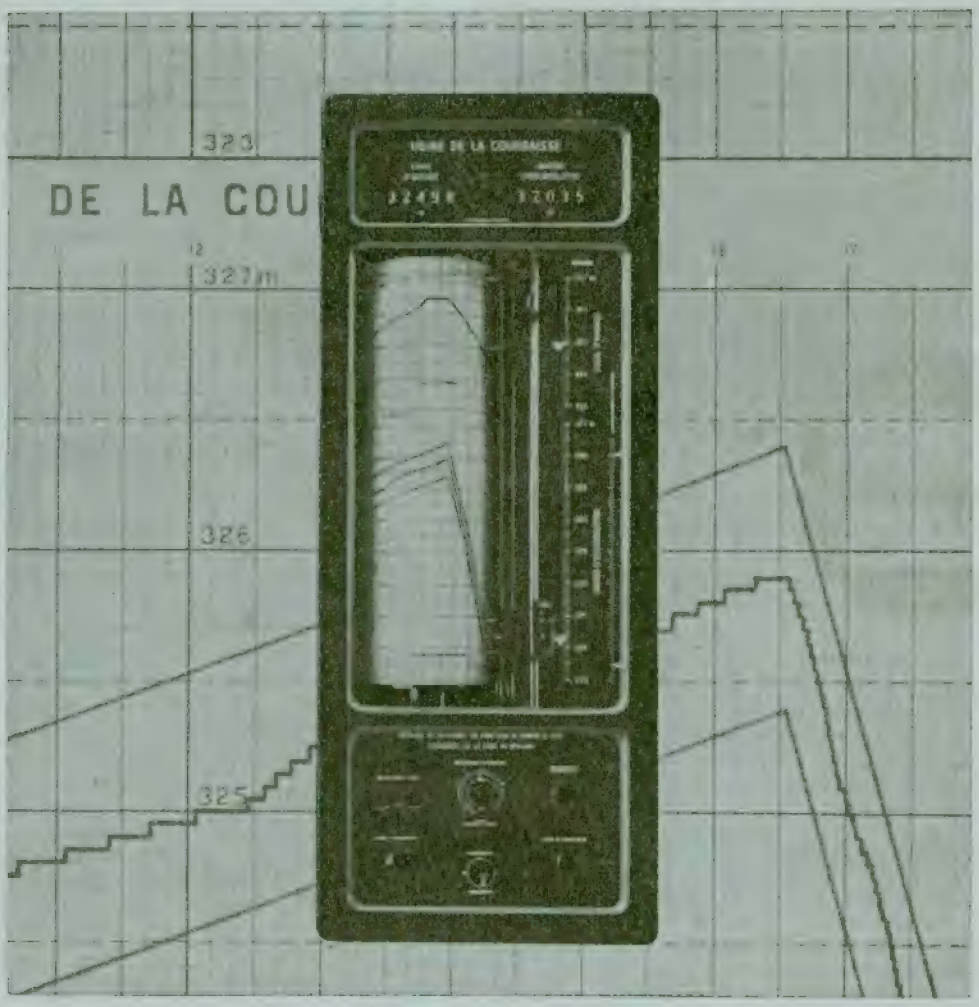
PAPELARIA FERNANDES — S. A. R. L.

L. DO RATO, 13 — TELEF. 68 21 31 / 37 — R. DO OURO, 145 — TELEF. 2 83 61 / 36 85 41

LISBOA

FR. RITTMEYER S. A.

Fabricantes de equipamento de controle para serviços de distribuição de água, barragens, etc.



Teleregistador de nível combinado com teleregulação automática de potência da Central Hidroeléctrica de la Courbaisse (Alpes marítimos)

REPRESENTANTES:

FACTO, LDA.

R. DA MADALENA, 46-2.º — LISBOA

$$\left.\begin{array}{l} n'_1 E'^1_1 + n'_1 E'^2_1 \ldots \rightarrow n'_1 A'_1 \\ n'_2 E'^1_2 + n'_2 E'^2_2 \ldots \rightarrow n'_2 A'_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\}$$ composição, a partir dos elementos, das substâncias consideradas no segundo membro

temos:

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_{if\,2.^o\,membro} - \Sigma \Delta H_{if\,1.^o\,membro}$$

e $$\Delta U = \Sigma \Delta U_{if\,2.^o\,membro} - \Sigma \Delta U_{if\,1.^o\,membro}$$

em que os ΔH_{if} e ΔU_{if} são os calores de formação, a partir dos seus elementos constitutivos, dos compostos intervindo na reacção.

(Esta conclusão é um corolário da lei de Hess)

3.3.2.3 — *Variação dos calores latentes com a temperatura*

Vejamos uma propriedade geral das funções de estado:

Seja o seguinte ciclo fechado:

1 a 2 → uma transformação monotérmica a $T + dT$

2 a 3 → um arrefecimento elementar

3 a 4 → a mesma transformação monotérmica de 1 a 2 mas realizando-se a T e em sentido contrário

4 a 1 → um aquecimento elementar

Seja E uma funcão de estado e seja:

ΔE_{T+dT} a variação de E correspondente à transformação 1 a 2

$-\Delta E_T$ a variação de E correspondente à transformação 3 a 4

$-\frac{\partial E_f}{\partial T} dT$ a variação elementar de E correspondente ao arrefecimento elementar 2 a 3 (em que o sistema se encontra no estado final em relação à transformação monotérmica em consideração)

$\frac{\partial E_i}{\partial T} dT$ a variação elementar de E correspondente ao aquecimento elementar 4 a 1 (em que o sistema se encontra no estado inicial em relação à mesma transformação monotérmica).

Calculando a variação de E no ciclo 1 → 2 → 3 → 4 → 1 e igualando-a a 0 por se tratar de uma função de estado e de um ciclo fechado, temos:

$$\Delta E_{T+dT} - \frac{\partial E_f}{\partial T} dT - \Delta E_T + \frac{\partial E_i}{\partial T} dT = 0$$

$$\frac{\partial (\Delta E)}{\partial T} = \frac{\Delta E_{T+dT} - \Delta E_T}{dT} = \frac{\partial E_f}{\partial T} - \frac{\partial E_i}{\partial T}$$

portanto, finalmente,

$$\Delta E_T = \Delta E_{T_0}^{(1)} + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial E_f}{\partial T} - \frac{\partial E_i}{\partial T} \right) dT$$

Aplicando esta propriedade a ΔU e a ΔH relativos a transformações monotérmicas a $V = C^{te}$ e a $P = C^{te}$, respectivamente, vem:

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0}^{(1)} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_V \, dT$$

e

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0}^{(1)} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P \, dT$$

em que

$$\Delta C_V = \left(\frac{\partial U_f}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V = C_{Vf} - C_{Vi}$$

e

$$\Delta C_P = \left(\frac{\partial H_f}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P = C_{Pf} - C_{Pi}$$

Notar que se a transformação for uma reacção química, o calor latente será um calor de reacção, e o que se acaba de expor é precisamente o teorema de Kirchhoff.

3.4 — Equações de estado

3.4.1 — *Equação dos gases perfeitos*

Como se sabe, a equação dos gases perfeitos relativa a uma mole é

$$PV = RT$$

Se tivermos n moles no volume V, uma mole estará contida em $\frac{V}{n}$ e será

$$P \frac{V}{n} = RT$$

portanto

$$PV = nRT$$

(1) Vide «nota muito importante» no parágrafo 4.8.2-4

3.4.2 — *Equação dos gases reais (Van der Walls)*

Como se sabe a equação de Van der Walls relativa a uma mole é

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = R\,T$$

em que o termo $\frac{a}{V^2}$ pretende corrigir a circunstância de nos gases reais haver forças de atracção entre as moléculas e o termo b pretende corrigir a circunstância de nos gases reais o volume das moléculas não ser nulo.

Se tivermos n moles no volume V, uma mole estará contida em $\frac{V}{n}$ e será:

$$\left[P + \frac{a}{\left(\frac{v}{n}\right)^2}\right]\left(\frac{V}{n} - b\right) = R\,T$$

portanto

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - n\,b) = n\,R\,T$$

3.4.3 — *Equação dos estados correspondentes*

Consideremos a equação de Van der Walls e tracemos num gráfico (1) várias isotérmicas dela deduzidas; numa das isotérmicas existe um ponto P gozando das seguintes propriedades: (2)

— Satisfaz à equação de Van der Walls;

— a sua tangente é paralela ao eixo dos VV portanto

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0\,;$$

— é um ponto de inflexão, donde

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0\,.$$

Resolvendo este sistema de três equações a três incógnitas obtemos as coordenadas do ponto crítico:

$$P_C = \frac{a}{27\,b^2}\,;\ V_C = 3\,b \quad e \quad T_C = \frac{8\,a}{27bR}$$

(1) Vide figura na página seguinte.
(2) É o chamado «ponto crítico».

Caracteristicas físicas de alguns gases

Gás	Fórmula	Massa Molecular	Peso específico ($g\ l^{-1}$) (a p . t . n)	Volume molar ($l\ mole^{-1}$)	T crítica (°K)	P crítica (at)	a at. $cm^6\ mole^{-2}$	b $cm^3\ mole^{-1}$
Ar	(a)	28,96	1,2928	22,40	132,5	37,2	$1{,}33.10^6$	36,6
Azoto	N_2	28,016	1,2505	24,40	126,1	33,5	$1{,}347.10^6$	38,6
Anidrido carbónico	CO_2	44,00	1,9768	22,26	304	73,0	$3{,}60.10^6$	42,8
Hidrogénio	H_2	2,0156	0,08987	22,43	35,2	12,8	$0{,}245.10^6$	26,6
Metano	CH_4	16,03	0,7168	22,36	190,6	45,8	$2{,}25.10^6$	42,8
Óxido de carbono	CO	28,00	1,2500	22,40	134,4	35,0	$1{,}46.10^6$	39,4
Oxigénio	O_2	32,00	1,42895	22,39	134,5	49,7	$1{,}36.10^6$	31,9
Vapor de água	OH_2	18,0156	—	—	647	218,8	$5{,}48.10^6$	30,6

(a) Elementos	O_2	N_2	A	CO	Ne, He, Kr, Xe
% em volume	20,99	78.03	0,933	0,030	0,007
% em peso	23,20	75,47	1,28	0,046	0,003

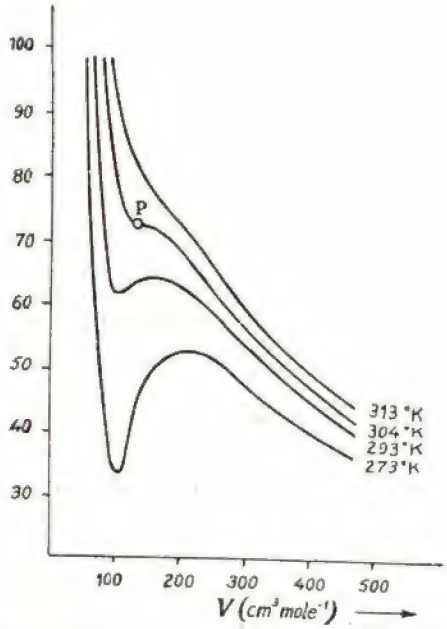
Se daqui tirarmos os valores de a, b e R e os substituirmos na equação de Van der Walls obtemos a equação dos estados correspondentes:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3\,V_r - 1) = 8\,T_r$$

onde as variáveis P_r, V_r e T_r, ditas «variáveis reduzidas», não têm dimensões porque são definidas por:

$$P_r = \frac{P}{P_C}\,;\quad V_r = \frac{V}{V_C}\ \text{e}\ T_r = \frac{T}{T_C}$$

Esta equação satisfará, evidentemente, a todas as substâncias a que se aplique a equação de Van der Walls



Isotérmicas referentes ao anidrido carbónico traçadas de acordo com a equação de Van der Walls

3.4.4 — *Exemplo de aplicação*

Deduzir a equação de estado para uma massa de ar que à temperatura de 300 °K e à pressão de 100 at. ocupa o volume de 1 litro, nos dois casos:

a — supondo que o ar satisfaz à equação dos gases perfeitos;

b — supondo que a equação a aplicar é a de Van der Walls.

a —

$$P\,V = n\,R\,T$$

portanto

$$100\ (\text{at.})\ 1\ (\text{l}) = n\ (\text{mole}) \times$$
$$\times\ 0{,}0820^{(1)}\ (\text{at. l mole}^{-1}\ {}^{\circ}\text{K}^{-1})\ 300\ ({}^{\circ}\text{K})$$

donde

$$n = 4{,}06\ \text{mole}$$

portanto

$$P\,V = 0{,}333\,T$$

para P em atmosferas e V em litros;

b —

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - n\,b) = n\,R\,T^{(2)}$$

logo

$$\left[100\ (\text{at}) + 1{,}33\ (\text{at. l}^2\ \text{mole}^{-2})\ n^2\ (\text{mole}^2)\right] \times$$
$$\times\ [1\ (\text{l}) - n\ (\text{mole})\ 0{,}0366\ (\text{l mole}^{-1})] =$$
$$= n\ (\text{mole})\ 0{,}0820\ (\text{at. l mole}^{-1}\ {}^{\circ}\text{K}^{-1})\ 300\ ({}^{\circ}\text{K})$$

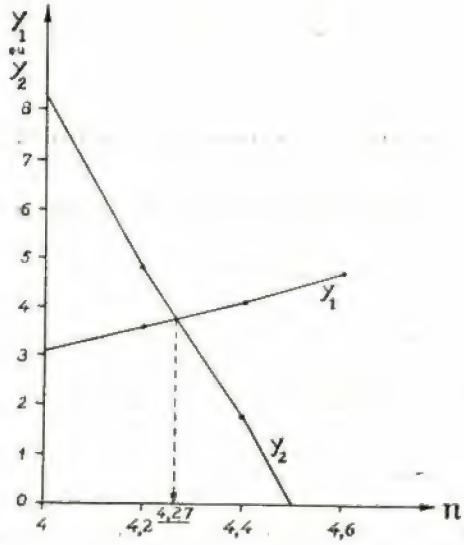
logo

$$0{,}0487\ n^3 = 1{,}33\ n^2\ 28{,}26\ n + 100$$

Fazendo

$$Y_1 = 0{,}0487\ n^3$$

$$Y_2 = 1{,}33\ n^2 - 58{,}26\ n + 100$$



e resolvendo gràficamente (n não se deve afastar muito do resultado anterior) vem $n = 4{,}27$.

---

(1) $R = 1{,}98$ (cal. mole^{-1} °K^{-1}) = $= 0{,}0820$ (at. l. mole^{-1} °K^{-1})

(2) Procurar a e b no quadro da página anterior.

Portanto

$$\left(P + \frac{24,4}{V^2}\right)(V - 0,156) = 0,350\ T$$

Para P em atmosferas e V em litros.

3.5 — Capacidades caloríficas

O cálculo das capacidades caloríficas implica o conhecimento dos calores específicos.

No caso geral os calores específicos dependem de P e T; não dependem de P, porém, nos seguintes casos:

a) gases perfeitos

b) sólidos e líquidos em que o volume varia com a temperatura segundo uma lei do tipo $V = a + b\,t$ (t — temperatura em graus celsius).

Nos casos mais correntes podem realmente considerar-se os calores específicos independentes de P sendo a expressão

$$C_P = a + b\,T - C\,T^{-2}$$

aplicável geralmente entre 273 °K e 2000 °K.

Os valores de a, b e c podem ser colhidos em várias publicações, como seja no *Chemical Engineers' Handbook*, pág. 219 e seguintes da edição de 1950.

4 — SEGUNDO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

4 1 — Enunciado. Consequência fundamental

Enunciado (segundo Planck):

«É inconcebível uma máquina de funcionamento periódico tal que se resumisse a levantar um peso e a arrefecer um termostato».

Consequência fundamental:

«Numa transformação isotérmica (1) a quantidade de energia que um sistema qualquer fornece sob uma forma que não seja a de calor corresponde a um máximo (entre todas as transformações monotérmicas possíveis e referentes aos mesmos estados inicial e final e à mesma temperatura) e é uma função de estado.»

Seja a seguinte expressão para o primeiro princípio:

$$\Delta U = Q + W$$

em que Q (por vezes representado por ΔQ) é agora a quantidade de energia que se apresenta realmente sob a forma de calor e W (a que chamaremos simplesmente trabalho) refere-se a todas as restantes formas de energia. Nestas condições, a consequência fundamental referida pode expressar-se da seguinte maneira:

$$\Delta U = Q_r + W_r \quad (1)$$

que deve ler-se do seguinte modo: «para todas as transformações monotérmicas existe um limite superior para a energia não calor $(-W)$ (1) que é fornecida pelo sistema (o que imediatamente implica um limite inferior para a energia $(-Q)$ (2) fornecida sob a forma de calor); este limite superior é uma função de estado e corresponde à transformação reversível, isto é, $(-W)_{Max} = -W_r$».

A demonstração desta consequência fundamental é imediata;

$(-W_r)$ *é um trabalho máximo* — Demonstração por absurdo:

Seja uma transformação monotérmica $A \rightarrow B$ que pode realizar-se segundo dois caminhos: um reversível, a que corresponde W_r, e outro irreversível a que corresponde W.

Seja $(-W) > (-W_r)$ e consideremos o seguinte ciclo fechado:

$$A \xrightarrow{\text{não reversível}} B \xrightarrow{\text{reversível}} A$$

Será $\quad -W_{total} = -(W - W_r) > 0$

isto é, temos uma máquina que funcionando periòdicamente produziria trabalho à custa de calor retirado apenas de um termostato, o que o segundo princípio diz ser impossível;

(1) Lembrar que é reversível.

(1) Em que o índice r quer dizer que se trata de transformação isotérmica.

(2) Recordar a nossa convenção de sinais.

$(-W_r)$ *é uma função de estado* — Demonstração também por absurdo:

Seja uma transformação $A \rightarrow B$ realizável por dois caminhos isotérmicos, (1) e (2), a que correspondem respectivamente $W_{r\,(1)}$ e $W_{r\,(2)}$.

Seja $[-W_{r\,(1)}] > [-W_{r\,(2)}]$ e consideremos o seguinte ciclo fechado:

$$A \xrightarrow{(1)} B \xrightarrow{(2)} A$$

Será $-W_{total} = -[W_{r\,(1)} - W_{r\,(2)}] > 0$

isto é, chegamos ao mesmo absurdo do caso anterior.

4.2 — Teorema de Carnot

Seja um sistema qualquer trabalhando num ciclo fechado reversível entre duas temperaturas T_1 e T_2; a T_1 e a T_2 o sistema trabalha, portanto, isotèrmicamente e, entre T_1 e T_2, admitimos que trabalha isentròpicamente. Sejam ainda:

Q_{r1} e Q_{r2} as trocas de calor realizadas entre o sistema e o exterior, respectivamente a T_1 e T_2;

W_{r1} e W_{r2} os trabalhos relativos, respectivamente, a T_1 e T_2.

O teorema de Carnot, que não demonstraremos, diz que é:

$$\frac{Q_{r2} + Q_{r1}}{Q_{r2}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Em relação a este ciclo é:

$$W_r = W_{r2} + W_{r1} \overset{(1)}{=} -(Q_{r1} + Q_{r2})$$

donde

$$-\frac{W_{r2} + W_{r1}}{Q_{r2}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Se atendermos a que a transformação que se realiza a T_1 é precisamente a mesma que se realiza a T_2, mas em sentido contrário, podemos considerar

$$W_{r2} + W_{r1} = W_{r2} - (-W_{r1}) = \Delta W_r$$

(1) Recordar que na demonstração do teorema de Carnot se prova que os trabalhos correspondentes aos ramos isentrópicos se anulam por serem simétricos.

que se deve ler «diferença de W_r para uma mesma transformação (agora com o mesmo sentido) realizando-se a duas temperaturas diferentes». Entrando com este valor na fórmula anterior e considerando o limite quando T_1 tende para T_2, vem

$$-\frac{dW_r}{Q_r} = \frac{dT}{T}$$

donde

$$Q_r = -T\left(\frac{dW_r}{dT}\right)_V$$

que se deve ler «numa transformação isotérmica qualquer, a quantidade de calor trocada entre o sistema e o meio ambiente é igual ao simétrico do produto da temperatura absoluta pela derivada, em relação à temperatura, do trabalho fornecido ao sistema *devendo não se ter em conta no cálculo desta derivada, da variação do trabalho que resulta apenas da variação do volume devido à variação da temperatura* (1)». A parte sublinhada é muito importante porque muitas vezes passa despercebida; a sua justificação resulta imediatamente de uma condição fundamental que se verifica na dedução do teorema de Carnot e que consiste em ser nulo o total dos trabalhos recebidos pelo sistema durante as variações de temperatura (2).

A seguinte exemplificação mostra claramente como este condicionalismo do ciclo de Carnot implica, para outros casos, a afirmação sublinhada acima:

Sejam as seguintes condições:

— Uma reacção química que partindo de ν_i moles iniciais conduz a $\nu_f = \nu_i + \Delta\nu$ moles finais;

— Considere-se essa reacção a pressão constante e às seguintes duas temperaturas:

$$T \text{ e } T + dT$$

— Sejam

$$W_{rT} \overset{(3)}{=} \tau_r - \Delta\nu R T \quad \text{e} \quad W_{rT+dT} = \tau_r + d\tau_r - \Delta\nu R (T + dT)$$

(1) A isto se quere referir o índice V na fórmula da derivada do w_r. Notar que daqui para a frente só excepcionalmente colocaremos este índice V nesta fórmula, o qual, no entanto, se deve sempre subentender.

(2) Vide nota da coluna anterior.

(3) τ_r fica definida por esta igualdade; vide também 4.4.1.

DEPARTAMENTO DE ENG. DE MATERIAIS BIBLIOTECA

os trabalhos reversíveis referentes à reacção, respectivamente, a T e T + dT.

— Sejam

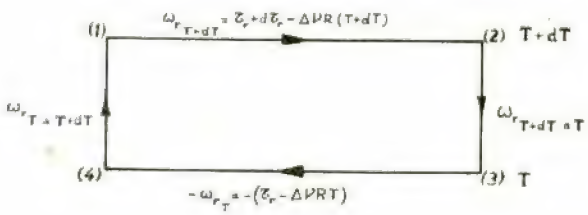
$$W_{rT\,a\,T+dT} = \nu_i R T - \nu_i R (T + dT)$$

e

$$W_{rT+dT\,a\,T} = (\nu_i + \Delta\nu) R (T + dT) - (\nu_i + \Delta\nu) R T$$

os trabalhos reversíveis durante as variações de temperatura (1) respectivamente, de T a T + + dT (para o sistema inicial $-\nu_i$ moles) e de T + dT a T (para o sistema final $-\nu_f = \nu_i + \Delta\nu$ moles).

Consideremos então o ciclo reversível, a P=Cte:



Nós vamos mostrar que calcular o trabalho total do ciclo é o mesmo que calcular apenas o $d\,w_r$ como o definimos, isto é, $d\,w_r$ = diferencial do trabalho correspondente a uma mesma reacção quando se consideram T e T + dT, *não se contando as parcelas deste diferencial que sejam devidas ao facto de V variar por variar T.*

Calculemos então primeiro $d\,w_r$:

Como é

$$w_{r\,T+dT} - w_{r\,T} = \tau_r + d\,\tau_r - \Delta\nu R T - \Delta\nu R\,dT - \tau_r + \Delta\nu R T = d\,\tau_r - \Delta\nu R\,dT$$

e, porque $-\Delta\nu R\,dT$ é uma parcela do diferencial que existe apenas porque V varia com T (isto é, não é nada de *essencial* da reacção em si), será

$(d\,w_r)_V$ ou simplesmente $d\,w_r = d\,\tau_r$.

Calculemos agora o trabalho total do ciclo:

$$w_{r\,(total)} = \tau_r + d\,\tau_r - \Delta\nu R T - \Delta\nu R\,dt + \nu_i R T + \nu_i R\,dT + \Delta\nu R T + \Delta\nu R\,dT - \nu_i R T - \Delta\nu R T - \tau_r + \Delta\nu R T + \nu_i R T - \nu_i R T - \nu_i R\,dT = d\,\tau_r$$

donde finalmente

$$d\,w_r = w_{r\,(total)} = d\,\tau_r$$

(notar que tudo o que se acaba de expor refere-se a transformações reversíveis)

4.3 — Entropia

4.3 1 — *Definição*

O teorema de Carnot põe em evidência a seguinte expressão:

$\frac{Q_r}{T}$ (referida a uma transformação isotérmica) que é uma função de estado porque Q_r o é (demonstramos que w_r era função de estado e, portanto, $Q_r = \Delta U - w_r$ também o será).

Qualquer transformação reversível pode considerar-se como sendo formada pelo limite da soma de uma sucessão de transformações isotérmicas quando estas tendem em número para infinito e em grandeza para zero; no limite teremos então que o valor de $\frac{Q_r}{T}$, para as transformações parcelas, se representará por $\frac{d\,Q_r}{T}$

Definimos então entropia (S) como sendo uma função que se define em termos diferenciais pela expressão

$d\,S = \frac{d\,Q_r}{T}$ (é, evidentemente, uma função de estado).

Para uma transformação qualquer finita entre os estados A e B, teremos

$$\Delta S = \int_A^B \frac{d\,Q_r}{T}$$

e, para transformações isotérmicas, teremos

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = -\frac{d\,W_r}{d\,T}$$

O que há de fundamental a frizar aqui é o índice *r* que afecta Q e que muitas vezes se subentende; isto é, o problema, ou seja, a dificuldade de ordem teórica que pode apresentar o

(1) Considerando P = Cte.

cálculo de ΔS através da fórmula que se acaba de apresentar e em relação a uma transformação real qualquer, apenas poderá residir na concepção duma transformação reversível que conduza o sistema do mesmo estado inicial ao mesmo estado final, visto ser em relação a ela que se deve determinar o dQ.

4.3.2 — *Exemplos de aplicação :*

1 — Considere-se um sistema composto de dois recipientes indeformáveis com 1 litro de capacidade cada e ligados por uma válvula. Num dos recipientes encontra-se ar à pressão de 100 atmosferas enquanto que no outro se fez um vazio pràticamente perfeito. O sistema encontra-se à temperatura de 300 °K.

Abre-se a válvula e à custa de um termostato adequado consegue-se que a expansão seja monotérmica.

Suponha-se que não há nenhuma outra troca de energia com o exterior além das trocas de calor com o termostato citado, as quais totalizam + 310 calorias.

Pede-se :

a) A variação da entropia do sistema nas duas hipóteses :

α) o ar satisfaz à equação dos gases perfeitos ;
β) o ar satisfaz à equação de Van der Walls ;

b) Supondo que o calor indicado como recebido pelo sistema era realmente experimental, conclua da sua consideração se a equação de Van der Walls se adapta bem a este caso ;

c) A quantidade de calor que seria necessário fornecer ao sistema na mesma transformação, se o ar fosse um gás perfeito.

a — α) Comecemos por idealizar uma transformação reversível que conduza o sistema do mesmo estado inicial ao mesmo estado final. Essa transformação pode ser a que corresponde a separar o primeiro recipiente do segundo por uma membrana deslocável e sobre a qual se exerce a cada momento uma contra pressão igual à pressão do ar, isto é, à pressão deduzida da equação de estado ; esta membrana deve deslocar-se até que o ar ocupe totalmente os dois recipientes, isto é, 2 litros, e, ao mesmo tempo, o termostato deve promover a constância de T.

Assim temos uma transformação isotérmica

portanto

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = -\frac{d\,w_r}{d\,T}$$

Calculemos então $w_r = w_r(T)$ a partir da equação de estado que já sabemos ser

$$P\,V = 0{,}333\ T \qquad (3.4.4\text{-a}) :$$

$$w_r = -\int_1^2 P dV = -0{,}333\,T \int_1^2 \frac{d\,V}{V} = -0{,}333\,T \ln 2$$

logo $$\Delta S = -\frac{d\,w_r}{d\,T} = +\,0{,}333\,.\,2{,}30 \log 2 =$$

$$= 0{,}231 \text{ at. l. } {}^{o}K^{-1} = 5{,}6 \text{ cal } {}^{o}K^{-1}$$

a — β) A questão é a mesma considerada em a — α) mas a equação de estado é agora :

$$\left(P + \frac{24{,}4}{V^2}\right)(V - 0{,}156) = 0{,}350\ T \qquad (3.4.4\text{-b})$$

portanto

$$P = \frac{0{,}350\ T}{V - 0{,}156} - \frac{24{,}4}{V^2}$$

donde

$$w_r = -\int_1^2 P\,d\,V =$$

$$= -\left[T\,0{,}350 \int_1^2 \frac{d\,V}{V - 0{,}156} - 24{,}4 \int_1^2 \frac{d\,V}{V^2}\right]$$

logo $$\Delta S = -\frac{d\,w_r}{d\,T} = 0{,}350 \int_1^2 \frac{d\,V}{V - 0{,}156} =$$

$$= 0{,}272 \text{ at. l } {}^{o}K^{-1} = 6{,}6 \text{ cal. } {}^{o}K^{-1}$$

b) Calculemos $\Delta U = \Sigma\, w_i$ (primeiro princípio)

Agora existe apenas um w_i (dado do problema) que é a troca de calor com o termostato : $Q = 310$ cal., donde

$$\Delta U = 310 \text{ cal.}$$

Calculemos agora ΔU considerando a transformação reversível idealizada :

$$\Delta U = Q_r + w_r$$

como

$$Q_r = T\,\Delta S = 300 \,.\, 6{,}6 = 1980 \text{ cal.}$$

e

$$w_r = -\left[T \,.\, 0{,}35 \int_1^2 \frac{dV}{V - 0{,}156} - 24{,}4 \int_1^2 \frac{dV}{V^2}\right] = -\,[81{,}6 + 12{,}2] =$$

$$= -\,69{,}4 \text{ at. l} = -\,1680 \text{ cal.}$$

será

$$\Delta U = 1980 - 1680 = 300 \text{ cal.}$$

Conclusão: dada a boa concordância dos dois resultados, é de concluir que a equação de Van der Walls se adapta razoàvelmente ao ar.

c) Como na transformação em consideração é $w = 0$ temos que

$$\Delta U = Q$$

Mas como ΔU é independente do caminho, podemos calculá-lo para a transformação reversível idealizada:

$$\Delta U = Q_r + w_r$$

sendo

$$Q_r = T\,\Delta S = -\,T \frac{d\,w_r}{d\,T} = 0{,}333\,T \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

e

$$w_r = -\int_1^2 P\,dV = -\,0{,}333\,T \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

portanto

$$Q_r = -\,w_r$$

donde

$$Q = \Delta U = 0$$

Conclusão — Para um gás perfeito U é independente de V.

2 — Considere-se o seguinte sistema:

Um átomo de carbono e uma mole de anidrido carbónico a 1 atmosfera e a 1000 °K.

Suponha-se que o sistema sofre a seguinte transformação:

Passa totalmente a óxido de carbono mantendo-se sempre a temperatura e a pressão constantes.

Pede-se:

a) A variação da entropia do sistema;

b) O trabalho máximo que se pode obter numa transformação que partindo do mesmo estado inicial chegue ao mesmo estado final;

(Suponha-se que tanto o anidrido carbónico como o óxido de carbono se comportam como gases perfeitos).

α) Dados que interessam:

$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_{298°k} = -\,94052$ (1) cal.

$C + {}^1/_2 O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H_{298°k} = -\,26416$ (1) cal.

$$C_{P\,(grafite)} = 2{,}673 + 2{,}617.10^{-3}\,T - 116{,}9.10^3\,T^{-2} \text{ cal. mole}^{-1}\,{}^oK^{-1} \text{ (1)}$$

$$C_{P\,(CO\ gás)} = 6{,}6 + 1{,}2.10^{-3}\,T \text{ cal. mole}^{-1}\,{}^oK^{-1} \text{ (1)}$$

$$C_{P\,(CO_2\ gás)} = 10{,}34 + 2{,}74.10^{-3}\,T - 195{,}5.10^3\,T^{-2} \text{ cal. mole}^{-1}\,{}^oK^{-1} \text{ (1)}$$

Pressões de CO e CO_2 em equilíbrio com C à temperatura de 1000 °K e debaixo da pressão total de 1 at.

$$P_{CO} = 0{,}725 \text{ at. (2)}$$

$$P_{CO_2} = 0{,}275 \text{ at. (2)}$$

β) Cálculos auxiliares

A reacção que interessa é

$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \qquad \Delta H_{1000\,°k}$ (a calcular)

De *α*) Tiramos

$$\begin{array}{r} 2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO \\ (-)\,C + O_2 \rightarrow CO_2 \\ \hline C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \end{array}$$

portanto

$$\Delta H_{298} = -\,2.26416 - (-\,94052) = 41220 \text{ cal.}$$

e de 3.3.2.3 vem

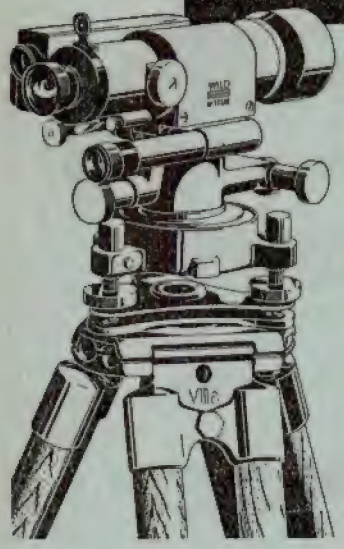
$$\Delta H_{1000} = 41220 + \int_{298}^{1000} \Delta C_P\,dT$$

(1) Valores obtidos do «Chemical Engeneers' Handbook» — J. Perry.

(2) Valores obtidos duma curva de Boudouard.

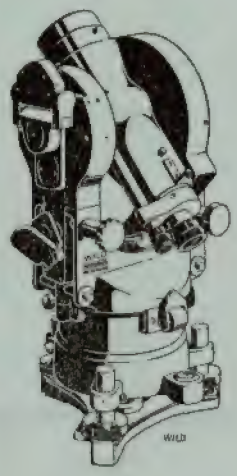
WILD
HEERBRUGG

a marca suíça
de fama mundial



NÍVEIS E TEODOLITOS

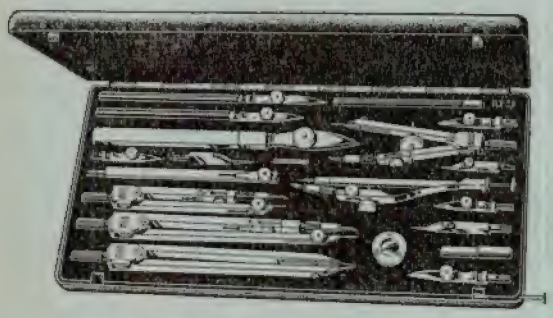
de construção moderna
para todos os fins



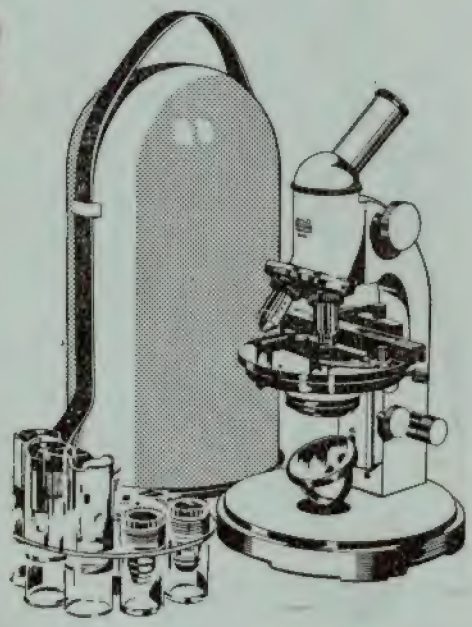
MICROSCÓPIOS

com equipamentos para todos
os trabalhos de microscopia

WILD
HEERBRUGG



Estojos de desenho **Wild**
Únicos de aço crómio inoxidável



REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

WILD PORTUGAL, LDA. PRAÇA DAS ÁGUAS LIVRES, 8 S/L 6
LISBOA — TELEF. 68 11 27

FABER-
CASTELL
PARA QUALQUER CÁLCULO, PARA QUALQUER PROFISSÃO, PREFIRA SEMPRE AS FAMOSAS RÉGUAS DE CÁLCULO CASTELL
VENDEM-SE EM TODO O PAÍS NAS BOAS PAPELARIAS E CASAS DA ESPECIALIDADE

com

$$\Delta C_P = 2\,(6{,}6 + 1{,}2.10^{-3}\,T) - (2{,}673 + 2{,}617.10^{-3}\,T - 116{,}9.10^{3}\,T^{-2} + 10{,}34 + 2{,}74.10^{-3}\,T - 195{,}5.10^{3}\,T^{-2})\ \text{cal. mole}^{-1}\,{}^{o}K^{-1}$$

o que dá, calculando:

$$\Delta H_{1000} = 40740 \text{ calorias}$$

A constante de equilíbrio será:

$$K = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}}$$

ou seja

$$K_{1\,00} = \frac{0{,}725^2}{0{,}275} = 1{,}91$$

a) Comecemos por idealizar uma transformação reversível que conduza o sistema do mesmo estado inicial ao mesmo estado final.

Poderá ser a seguinte:

— Um recipiente com o sistema no estado inicial;

— Um recipiente com C, CO e CO_2 nas condições de equilíbrio (recipiente de reacção);

— Um recipiente para recepção do sistema no estado final.

Podemos agora considerar as seguintes transformações:

I — No primeiro recipiente expandimos o CO_2 até à pressão de equilíbrio;

II — Passamos o CO_2 (1), à pressão de equilíbrio, para o recipiente de reacção de tal modo que ao mesmo tempo esta se irá realizando nas condições de equilíbrio e o CO (2) formado se escapará para o último recipiente, à pressão de equilíbrio;

III — No último recipiente e após completa realização da reacção, o CO é comprimido para a pressão final, (admitimos que um termostato conveniente mantém $T = C^{te}$).

(1) Uma mole (vide equação).

(2) Duas moles (vide equação).

Sejam:

P_{CO} e P_{CO_2} as pressões de equilíbrio da reacção.

$P_{i\,CO_2}$ e $P_{f\,CO}$, respectivamente, a pressão inicial de CO_2 e a pressão final de CO.

Calculemos W_r para esta transformação.

Como $PV = RT = C^{te}$

será $P\,dV + V\,dP = 0$

portanto

$$-P\,dV = V\,dP = \frac{RT}{P}\,dP \ \text{(1 mole) ou}$$

$$2\,\frac{RT}{P}\,dP \ \text{(2 moles)}$$

I — Expansão de CO_2:

$$W_{rI} = -\int_{x}^{x_1} P\,dV = +\int_{P_{i\,CO_2}}^{P_{CO_2}} RT\,\frac{dP}{P} = +RT\ln\frac{P_{CO_2}}{P_{i\,CO_2}}$$

II — Introdução de CO_2 no recipiente de reacção e saída do CO do mesmo

$$W_{r\,II} = \underbrace{P_{CO_2}V_{CO_2}}_{1\text{ mole}} - \underbrace{P_{CO}V_{CO}}_{2\text{ moles}} = RT - 2RT = -RT$$

III — Compressão do CO de P_{CO} a $P_{f\,CO}$

$$W_{r\,III} = -\int_{x}^{x_1} p\,dv = 2\int_{P_{CO}}^{P_{f\,CO}} RT\,\frac{dP}{P} = RT\ln\frac{P^2_{f\,CO}}{P^2_{CO}}$$

donde

$$W_r = W_{r\,I} + W_{r\,II} + W_{r\,III} =$$

$$= RT\left(\ln\frac{P_{CO_2}}{P_{i\,CO_2}} + \ln\frac{P^2_{f\,CO}}{P^2_{CO}}\right) - RT =$$

$$= RT\ln\frac{P^2_{f\,CO}}{P_{i\,CO_2}} - RT\ln\frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} - RT =$$

$$= RT\ln\frac{P^2_{f\,CO}}{P_{i\,CO_2}} - RT\ln K - RT$$

$$\Delta S = -\frac{dW_r}{dT} = -\left[R \ln \frac{P^2_{f\,CO}}{P_{i\,CO_2}} - \right.$$

$$\left. - R \ln K - RT \frac{d(\ln K)}{dT}\right]_{T=1000\,°K} =$$

$$= 2.2{,}30 \log 1{,}91 + \frac{40740}{1000} = 42{,}04 \text{ cal } °K^{-1}$$

porque:

1.º — $P_{f\,CO} = 1$ e $P_{i\,CO_2} = 1$ (são constantes dadas no enunciado do problema).

2.º — $\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ (a demonstrar mais tarde).

3.º — Na derivada de W_r não se considera a parcela $\frac{d(-RT)}{dT} = -R$ porque a parcela $d(-RT)$ deriva apenas do volume do sistema variar com T.

Observação: O valor de ΔS referente a esta reacção obter-se-ia mais fàcilmente a partir de tabelas que se encontram em literatura diversa. O cálculo feito tem interesse apenas como exercício de aplicação destinado a facilitar uma mais perfeita apreensão da matéria. Podemos agora confirmar, a partir das tabelas, o valor achado; fá-lo-emos mais tarde porque directamente as tabelas apenas fornecem os valores de ΔS para uma dada temperatura.

b) O trabalho máximo que o sistema pode fornecer será o referente à tranformação reversível, isto é, $(-W_r)$.

De *a*) tira-se imediatamente

$$-W_r = -\left[RT \ln k + RT \ln \frac{P^2_{f\,CO}}{P_{i\,CO_2}} - RT\right] =$$
$$= 3300 \text{ calorias}$$

Outro método:

Como ΔU é independente dos caminhos, temos

$$\Delta U = Q_r + W_r = Q + W$$

logo

$$W_r = Q + W - Q_r = Q + W - T\Delta S$$

Para a reacção tal qual se realizou (é o caso corrente: reacção a $P = C^{te}$ e $T = C^{te}$, isto é, reacção em vaso aberto) temos:

$$Q = Q_P = \Delta H = 40740 \text{ cal.}$$
$$W = -\Delta \nu RT = -RT = -2000 \text{ cal.}$$
$$\text{e} \quad -T\Delta S = -42040$$

portanto

$$-W_r = -[40740 - 2000 - 42040] =$$
$$= 3300 \text{ calorias}$$

Observação: A importância deste último método pode avaliar-se tendo presente que ΔH e ΔS se encontram em Tabelas (haverá apenas que realizar uns cálculos simples se a temperatura de trabalho não for a considerada nas tabelas, o que é o caso mais corrente) (1).

4.4 — Energia livre e entalpia livre

4.4.1 — *Noção de trabalho útil*

Do que temos referido se conclui que para transformações isotérmicas é:

$$\Delta U = W_r + Q_r = W_r - T\frac{dW_r}{dT} =$$
$$= W_r + T\Delta S$$

donde

$$W^r = \Delta U - T\Delta S$$

Dividamos agora w_r em duas parcelas:

— $P\Delta V \rightarrow$ que é o trabalho inevitável contra a pressão exterior (suposta constante) no caso de haver variação de volume.

$\tau_r \rightarrow$ trabalho essencialmente característico da transformação que tenha lugar (o seu simétrico será o *trabalho útil fornecido* pelo sistema).

Substituindo vem:

$$-P\Delta V + \tau_r = \Delta U - T\Delta S$$

portanto

$$\tau_r = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

(1) Vide as entalpias na pág. 236 e seguintes da edição de 1950 do «Chemical Engineers' Handbook», de J. Perry e as entropias na pág. 1734 e seguintes da 38.ª edição do «Handbook of Chemistry and Physics», publicação da Chemical Rubber Publishing Co., por exemplo.

e, tendo em conta que τ_r só difere de W_r num termo que só dependerá de T por V variar com T (supõe-se $P = C^{te}$), podemos concluir ainda que é

$$\frac{d W_r}{d T} = \frac{d \tau_r}{d T}$$

(notar que esta igualdade se mantém se for $V = C^{te}$ porque então é $-P\Delta V = 0$ e $W_r = \tau_r$).

4.4.2 — *Definição de energia livre e entalpia livre*

Por definição é:

$F = U - TS \rightarrow$ energia livre de Helmoltz ou, simplesmente, energia livre;

$G = H - TS = U + PV - TS \rightarrow$ energia livre de Gibbs ou entalpia livre;

e será

a) no caso geral:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T$$

e

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T = \\ = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

b) no caso de $T = C^{te}$ e $V = C^{te}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$
$$\Delta G = \Delta U + V\Delta P - T\Delta S$$

c) no caso de $T = C^{te}$ e $P = C^{te}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$
$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

4.4.3 — *Relação entre o trabalho útil e as variações de energia livre ou entalpia livre*

Consideremos agora τ_r nas seguintes duas hipóteses:

a) $T = C^{te}$ e $V = C^{te}$

Será

$$\tau_r = \Delta U - T\Delta S$$

ou seja $\tau_r = \Delta F$.

b) $T = C^{te}$ e $P = C^{te}$

Será

$$\tau_r = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

ou seja $\tau_r = \Delta G$.

Conclusão: Nas transformações monotérmicas a energia máxima (1) susceptível de ser transformada em trabalho útil (isto é, não considerando a energia que se apresentará forçosamente sob a forma de calor nem a correspondente à variação de volume contra a pressão exterior) é igual à variação de energia livre ou de entalpia livre do sistema, conforme a transformação ocorra a volume ou a pressão constante.

Daqui se deduz que F e G são uma medida da energia útil disponível no sistema (conforme se encarem transformações a V e T constantes ou a P e T constantes), o que justifica o nome de «energia ligada» com que se nomeia normalmente o termo TS que se deve subtrair a U ou H para obter F ou G.

τ_r relativo a uma dada transformação monotérmica será, portanto, uma medida da variação útil disponível no sistema:

Se é $\tau_r > 0$ (o sistema não realiza trabalho mas recebe-o), o seu conteúdo energético útil aumenta;

Se é $\tau_r < 0$ (o sistema realiza trabalho útil, ou melhor, pode realizá-lo (2)), então o seu conteúdo energético útil diminui.

Notar que F e G são funções de estado, isto é, a variação da energia útil disponível no sistema só depende dos seus estados inicial e final, não interessando a circunstância da variação da dita energia ter sido ou não ùtilmente aproveitada na sua totalidade.

4.5 — Condições de evolução expontânea e de equilíbrio termodinâmico

Uma das questões importantes que a termodinâmica resolve é a definição do sentido em que um sistema pode evoluir expontâneamente e, portanto, em que condições ele se encontrará em equilíbrio.

É evidente que as evoluções possíveis dum sistema dependem de determinadas condições

(1) Corresponderá à transformação reversível, isto é, isotérmica.

(2) Conforme a transformação real se aproxima mais ou menos da reversível, assim uma parte menor ou maior de τ_r se perde sob a forma de calor.

(as chamadas «ligações») a que o sistema se encontra sujeito. Vejamos os casos mais importantes.

4.5.1 — *Sistema isolado*

Como vimos, num ciclo reversível de Carnot é:

$$\frac{Q_{r_2} + Q_{r_1}}{Q_{r_2}} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

portanto

$$\frac{Q_{r_2}}{Q_2} = \frac{Q_{r_2} + Q_{r_1}}{T_2 - T_1} = \frac{-Q_{r_1}}{T_1}$$

donde

$$\frac{Q_{r_2}}{T_2} + \frac{Q_{r_1}}{T_1} = 0$$

expressão que é válida para qualquer ciclo reversível (1).

O trabalho fornecido pelo sistema é

$$-W_r = Q_{r_2} + Q_{r_1}$$

Se suposermos $-W_r > 0$ e $T_2 > T_1$, temos que Q_{r_1}, calor trocado com a fonte fria, será negativo.

Sendo a diferença entre um ciclo reversível e outro irreversível o facto de ser $-W_i < -W_r$ (2), se concebermos um ciclo irreversível trabalhando de igual modo entre T_2 e T_1 e supondo que $Q_{i_2} = Q_{r_2}$, será forçosamente $Q_{i_1} > Q_{r_1}$, ou seja:

$$\frac{Q_{i_2}}{T_2} + \frac{Q_{i_1}}{T_1} < \frac{Q_{r_2}}{T_2} + \frac{Q_{r_1}}{T_1} = 0$$

portanto, no caso geral será $\int \frac{dQ}{T} \leqslant 0$

($=$ apenas para processos irreversíveis).

Consideremos agora um ciclo fechado $A \to B \to A$ descrito irreversìvelmente de A a B e reversìvelmente de B a A; no conjunto teremos um ciclo irreversível, pelo que será:

$$\int_{(i)A}^{B} \frac{dQ}{T} + \int_{(r)B}^{A} \frac{dQ_r}{T} = \int_{(i)A}^{B} \frac{dQ}{T} - \int_{(r)A}^{B} \frac{dQ_r}{T} =$$

$$= \int_{(i)A}^{B} \frac{dQ}{T} - (S_B - S_A) < 0$$

(1) A generalização justifica-se por qualquer ciclo reversível poder ser considerado como um caso limite dum somatório de ciclos de Carnot.

(2) O indice i significa «irreversível».

Supondo agora que o sistema é isolado, isto é, $dQ = 0$, vem

$$S_B - S_A > 0$$

Conclusão: Um sistema isolado evoluirá expontâneamente no sentido de aumentar a sua entropia e, portanto, atingirá as condições de equilíbrio quando essa função atingir o valor máximo compatível com as ligações (1).

4.5.2 — *Sistema não isolado*

Dado um sistema não isolado — é o caso que interessa industrialmente — podemos aplicar o resultado anterior ao conjunto isolado composto do sistema (s) e do ambiente (a) que o envolve. Nestas condições a evolução expontânea será tal que diferencialmente teremos:

$$dS_{Total} = dS_s + dS_a > 0 \text{ (1)}$$

Se considerarmos apenas transformações monotérmicas e se for dQ a quantidade de calor recebida pela sistema, será $-dQ$ o calor recebido pelo meio ambiente e

$$dS_a = -\frac{dQ}{T}$$

donde

$$dS_s - \frac{dQ}{T} > 0$$

logo

$$dS \text{ (2)} - \frac{dU + PdV}{T} > 0$$

portanto

$$dU + pdV - TdS < 0$$

Consideremos agora os seguintes dois casos mais importantes:

a) — O volume é constante (é o caso, por exemplo, das reacções em vaso fechado e das reacções dentro de uma solução líquida).

Será agora:

$$dU - TdS = dF < 0$$

(1) Todas as evoluções expontâneas serão, evidentemente, irreversíveis.

(2) Daqui por diante não consideramos o índice (s) que se passará a subentender.